

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Propiedades magnéticas y estructurales de aleaciones
nanocristalinas ricas en hierro**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Isabel Navarro Palma

Director:

Antonio Hernando Grande

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0446-9

© Isabel Navarro Palma, 1994

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO
LABORATORIO SALVADOR VELAYOS



* 5 3 0 9 5 4 5 6 8 X *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

*Propiedades Magnéticas y Estructurales
de Aleaciones Nanocristalinas Ricas en
Hierro*

memoria presentada por

Isabel Navarro Palma

para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas
por la

Universidad Complutense de Madrid
Madrid, Septiembre 1994.

En estas primeras líneas de la memoria deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de uno u otro modo, forman también parte de este trabajo.

En primer lugar, deseo agradecer al Prof. Don Antonio Hernando Grande, Director de este trabajo, que me inició en el campo de la investigación, aceptándome dentro de su grupo de trabajo y permitiéndome trabajar en el Instituto de Magnetismo Aplicado casi desde su creación. Le agradezco sus enseñanzas y su especial entusiasmo hacia la investigación.

A los Doctores D. Guillermo Rivero y D. Manuel Vázquez, por su colaboración a lo largo de estos años de trabajo en el Instituto.

Al Prof. Jesús Tornero y a Nieves Menéndez, del Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, por su apoyo y ayuda gratuita en la puesta a punto de la instalación de Espectroscopía Mössbauer, y por sus enseñanzas insustituibles en esta técnica de espectroscopía.

Al Prof. Manuel Barandiarán, de la Universidad del País Vasco, quisiera agradecerle la ayuda prestada en los primeros momentos de contacto con la técnica de Espectroscopía Mössbauer, el haberme posibilitado aprender en su departamento los programas de ajuste de los espectros experimentales y haber puesto a mi disposición la balanza de Faraday para las medidas magnéticas a alta temperatura. A todo su grupo le agradezco la acogida durante mis estancias en Bilbao, en especial a Kepa, Iñaki, Alfredo y Garita.

A los Profesores Dña. María Vallet Regí y D. José Calvet, porque siempre han estado dispuestos a ofrecerme sus conocimientos y medios que estaban a su alcance.

Al Prof. Henrik K. Lachowicz y a su grupo, quisiera agradecerles mi estancia en Varsovia, especialmente al Dr. Richard Zuberek le agradezco su colaboración en las medidas de magnetostricción mediante la técnica de resonancia magnética nuclear modulada por tensión.

De modo muy especial quiero agradecer a todos los miembros del instituto, los momentos compartidos durante todos estos años.

A la Universidad Complutense de Madrid, por la beca concedida, que me ha permitido desarrollar el trabajo de investigación durante estos años, y a RENFE por el equipamiento e instalaciones del Instituto de Magnetismo Aplicado, y por la concesión de mi primera beca al terminar la carrera.

Indice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Materiales Nanocristalinos.....	2
1.1.1. Métodos de Obtención.....	4
1.1.2. Propiedades Físicas.....	8
1.2 Propiedades Magnéticas en Materiales Nanocristalinos	15
1.2.1. Principios teóricos.....	17
• Canje y Anisotropía Local.....	17
• Modelo de Anisotropía al azar.....	19
1.2.2. Comportamiento Magnético blando.....	22
1.2.3. Comportamiento Magnético duro.....	22
• Crecimiento del tamaño de grano.....	23
• Efecto de inclusiones duras.....	24
 Capítulo 2. Técnicas experimentales.....	 30
2.1 Técnicas de Obtención de Muestras.....	31
2.1.1. Técnicas de obtención de aleaciones amorfas:	
Enfriamiento Ultrarrápido.....	31
• Preparación de la aleación.....	32
• Enfriamiento ultrarrápido.....	34
2.1.2. Tratamientos térmicos.....	35
2.2 Técnicas de Caracterización Estructural.....	38
2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	38
2.2.2. Difracción de Rayos X.....	40
• Determinación del tamaño medio de grano.....	41
• Determinación del parámetro de red.....	42
2.2.3. Espectroscopía Mössbauer.....	43
• Principios básicos.....	43

• Bases de la técnica de Espectroscopía	49
• Interacciones hiperfinas.....	49
• Montaje experimental	56
• Análisis de datos	59
2.3 Técnicas de Caracterización Magnética.....	64
2.3.1. Medida de ciclos de histéresis a temperatura ambiente.....	64
2.3.2. Medida de ciclos de histéresis a alta temperatura.....	66
2.3.3. Balanza Magnética.....	67
2.3.4. Magnetómetro SQUID.....	68
2.3.5. Medida de la magnetostricción: Resonancia Ferromagnética modulada por tensión.....	69

Capítulo 3. Estudio de las Propiedades Magnéticas y Estructurales de aleaciones (Fe-B)₉₆Nb₃Cu₁.....

3.1 Materiales Empleados.....	77
3.2 Estudio del Estado Amorfo.....	78
3.2.1. Difracción de Rayos X.....	78
3.2.2. Espectroscopía Mössbauer.....	78
3.2.3. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente.....	81
3.3 Estudio Calorimétrico.....	82
3.3 Estudio de la aleación Fe₇₇B₁₉Nb₃Cu₁.....	85
3.3.1. Difracción de Rayos X.....	85
3.3.2. Espectroscopía Mössbauer.....	88
3.3.3. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente.....	91
3.3.4. Magnetostricción.....	95
3.3.5. Discusión.....	97

Capítulo 4. Estudio de las Propiedades Magnéticas y Estructurales de aleaciones $Fe_{77}(B-Nb)_{22}Cu_1$.....	100
4.1 Materiales Empleados.....	101
4.2 Estudio del Estado Amorfo.....	102
4.2.1. Espectroscopía Mössbauer.....	102
4.2.2. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente.....	105
4.2.3. Magnetostricción.....	106
3.3 Estudio Calorimétrico.....	108
3.3 Estudio de la aleación $Fe_{77}B_{18}Nb_4Cu_1$.....	110
3.3.1. Difracción de Rayos X.....	110
3.3.2. Espectroscopía Mössbauer.....	114
3.3.3. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente.....	120
3.3.4. Magnetostricción.....	126
 Capítulo 5. Estudio de la aleación $Fe_{88}B_4Zr_7Cu_1$.....	 128
5.1 Materiales Empleados.....	129
5.2 Estudio del Estado Amorfo.....	129
5.3.1. Difracción de Rayos X.....	129
5.3.2. Propiedades magnéticas.....	129
• Temperatura ambiente.....	129
• Baja temperatura	130
5.3 Proceso de Cristalización.....	132
5.3.1. Difracción de Rayos X.....	132
5.3.2. Espectroscopía Mössbauer.....	134
5.3.3. Propiedades magnéticas a temperatura ambiente.....	141

5.3.4. Propiedades magnéticas a baja temperatura.....	147
---	-----

Capítulo 6. Comportamiento de las aleaciones nanocrystalinas a alta temperatura.....	149
---	------------

6.1 Materiales Estudiados.....	151
--------------------------------	-----

6.2 Aleaciones sin tratar.....	151
--------------------------------	-----

6.2.1. Serie (Fe-B) ₉₆ Nb ₃ Cu ₁	152
---	-----

6.2.2. Serie Fe ₇₇ (B-Nb) ₂₂ Cu ₁	154
--	-----

6.3 Aleaciones tratadas.....	157
------------------------------	-----

6.3.1. Fe ₇₇ B ₁₉ Nb ₃ Cu ₁	158
---	-----

6.3.2. Fe ₇₇ B ₁₈ Nb ₄ Cu ₁	165
---	-----

6.3.3. Fe ₈₈ B ₄ Zr ₇ Cu ₁	179
--	-----

Capítulo 7. Conclusiones y futuros trabajos.....	184
---	------------

Bibliografía.....	188
--------------------------	------------

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materiales Nanocristalinos

En el estado sólido, el cristal perfecto, es decir, una distribución espacial tridimensional periódica o cuasi-periódica de átomos, es el estado de mínima energía libre a bajas temperaturas. Sin embargo, se conoce ya desde principios de siglo, que la desviación de esta estructura perfectamente ordenada, otorga a los sólidos propiedades y comportamientos interesantes tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Un ejemplo claro de estos sistemas son los sólidos amorfos, que se obtienen a partir de la solidificación ultrarrápida de las aleaciones en estado líquido¹. Los vidrios metálicos ferromagnéticos de excelentes propiedades como materiales magnéticos blandos, se encuadran dentro de este tipo de sólidos².

En un segundo tipo de materiales que se desvían de la estructura de cristal perfecto, se sitúan los materiales nanocristalinos^{3,4}. Los materiales nanocristalinos pueden ser vistos, como entidades cristalinas interconectadas (o no) por interfases. Estas entidades estructurales que componen el material nanocristalino, se caracterizan porque algunas o todas sus dimensiones son de escala nanométrica en un rango de 1 a 100 nm. Por un lado, este rango de tamaños nos sitúa en la transición entre molécula y sólido macroscópico. Por otro lado, muchas de las longitudes características de los sólidos (longitud de correlación de canje ferromagnético, longitud de dispersión elástica o inelástica de los electrones de conducción, longitud de ondas de excitaciones como fonones o magnones, longitud de coherencia en un superconductor...) son o pueden llegar a ser de este orden de magnitud. Cabe esperar, por tanto que en el comportamiento macroscópico del sistema emerjan propiedades físicas inesperadas y sorprendentes.

Existe un amplio campo de materiales nanocristalinos. Según las dimensiones que posee en escala no nanométrica o no confinada, los materiales nanocristalino se clasifican:

- 0-dimensional, incluye sólidos granulares y partículas finas.
- 1-dimensional, estructuras filamentadas
- 2-dimensional, lámina delgada, multicapas.

La naturaleza física de las entidades que constituyen los materiales nanocristalinos puede ser metálica, superconductora, ferromagnética, semiconductor, aislante o combinaciones de estas.

En un material nanocristalino se pueden distinguir dos tipos de átomos (Ver figura 1.1): átomos cristalinos cuyas configuraciones más próximas se corresponden a la de una red cristalina (1) y átomos de fronteras (2), situados en las interfases y que poseen una gran dispersión el espaciado atómico.

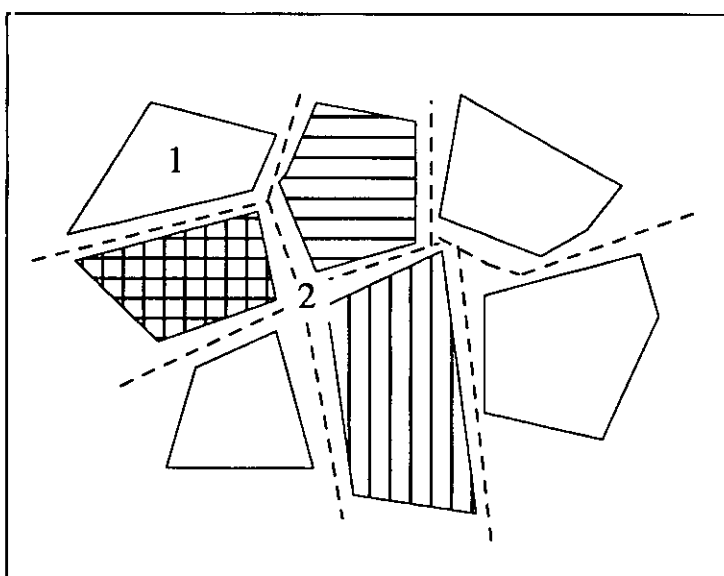


Figura 1.1. Esquema de la estructura de un material nanocristalino. 1 corresponde a los átomos con periodicidad cristalina y 2 a las interfases.

En los núcleos de las fronteras de grano la densidad atómica se reduce típicamente entre un 15 y 30 %, lo que casi es un orden de magnitud mayor que la diferencia de densidad entre el estado vítreo y cristalino en la mayoría de los materiales. En la mayoría de los trabajos de investigación acerca de materiales policristalinos usuales, la presencia de fronteras de grano, debido al mínimo volumen que estas ocupan, no se revela a través de los estudios de difracción de rayos X o de otras espectroscopías. No ocurre así en los materiales nanocristalinos, ya que en un material nanocristalino metálico, los átomos de frontera pueden representar un 50% o más del volumen total. Un sistema nanocristalino conserva en los cristales una

estructura de baja energía a expensas de las regiones de fronteras, en las cuales la estructura se halla lejos del equilibrio. La estructura heterogénea de una frontera de grano difiere de la de una estructura vítrea desordenada. En esta región, donde deben acoplarse las diferentes estructuras cristalinas de los granos, no solo tiene lugar una reducción de la densidad atómica, sino que también existen campos de tensiones que se extienden hasta el interior de los cristalitos y que arrancan átomos de sus posiciones ideales en la red.

1.1.1. Métodos de obtención

El descubrimiento de estos materiales y la exigencia para su investigación de un control en parámetros como tamaños, morfología, interacciones y arquitectura, ha traído consigo el desarrollo de un número importante de técnicas de obtención de muestras. Entre las principales técnicas de obtención de materiales nanocristalinos se apuntan las siguientes:

Obtención de nanopartículas a partir de vapor sobresaturado.

Permite obtener partículas de alta pureza y también películas delgadas, tiene la desventaja de no permitir fabricar grandes cantidades⁵. En el proceso de obtención se distinguen las siguientes etapas: Producción del vapor sobresaturado, nucleación, crecimiento, aglomeración y recolección de las partículas.

La obtención de un vapor sobresaturado se realizó en un primer momento a través de métodos de evaporación térmica, aunque ya se usan otras técnicas como pulverización catódica, #electrón beam evapoartion (evaporación por haz de electrones) y láser ablation##. La técnica de pulverización catódica permite obtener el vapor de una gran variedad de materiales, mientras que en la evaporación térmica el campo se reduce a los metales. En la obtención de un vapor sobresaturado es muy importante la presión del gas inerte de la cámara, debido a que la difusión de los átomos se inhibe mediante colisiones con los átomos del gas inerte.

La formación de la partícula tiene lugar vía nucleación homogénea. Para que las partículas sean estables deben alcanzar un cierto tamaño crítico, ya que los átomos

superficiales son menos estables que los internos. Además, se requiere que la energía libre por átomo, sea mayor en el vapor que en el interior de la partícula. El mayor número de nanopartículas se forman cerca de la fuente de evaporación. En general, el tamaño medio crece al aumentar la presión parcial de estos átomos o al aumentar la presión con la adición de un gas inerte. Las partículas, una vez formadas crecen en aglomerados y se recogen mediante flujo de gases o corrientes de convección en superficies frías.

La estructura, forma y distribución de tamaños de las nanopartículas dependen de la temperatura y presión a la que se forman, de las impurezas y de las energías superficiales y cinéticas de las partículas. Se pueden obtener tamaños de partículas 3-4 nm, que pueden reducirse mediante el uso de corrientes convectivas en un gas inerte que alejan a las partículas de la fuente dificultando su aglomeración. Entre otros, es posible obtener interesantes cerámicas como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 nm) que se emplea como catalizador, en ellas el estado nanocristalino supone una ventaja para esta aplicación, al aumentar el número de sitios activos: superficies, defectos de red, ejes y esquinas de los cristales⁶.

Métodos de precipitación química.

Por medio de reacciones químicas de reducción o precipitación se obtienen productos finales nanoestructurados metálicos, boruros y nitruros metálicos y óxidos metálicos, entre ellos óxidos de Fe como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ interesante por sus propiedades magnéticas⁷.

Métodos de Aerosol.

La técnica del pirosol, permite la obtención de partículas de gran pureza y en un gran rango de composiciones químicas⁸. Las partículas se obtienen con tamaño entre 50 y 500 nm y presentan una morfología no densa: a menudo las partículas son huecas o presentan poros. Este tipo de morfología representa el mayor inconveniente del método. Se obtienen por esta técnica entre otros compuestos óxidos metálicos cerámicos, magnéticos, superconductores de alta temperatura crítica y materiales electrónicos. El agente precursor consiste en las sales metálicas en disolución que contienen los productos finales. El siguiente paso es la obtención

de una nube sobresaturada de los iones metálicos o aerosol, esta etapa es importante porque determina el tamaño de partícula y el ritmo de producción. El aerosol se consigue mediante el movimiento de la disolución a través de un transductor. El tamaño de partícula también depende de la concentración en disolución del precursor. No obstante, la producción de partículas muy pequeñas, usando bajas concentraciones, está limitada por la pureza del agua. Al dirigir la corriente aerosol por el interior de un horno se llevan a cabo tratamientos térmicos, de los que dependen la homogeneidad de la morfología y la pureza de la fase. La recolección se lleva generalmente a cabo mediante filtrado.

Aleación mecánica.

Es un método versátil que permite obtener materiales nanoestructurados en grandes cantidades y en un amplio campo de composiciones químicas⁹. Inicialmente se parte de materiales en polvo ($d=50\text{ }\mu\text{m}$) que se introducen en contenedores blindados junto a bolas de acero o WC. El movimiento del sistema durante largos periodos de tiempo, provoca choques violentos entre las partículas en polvo y las bolas, produciendo deformaciones plásticas y fracturas. El proceso provoca, por medio de la energía que se comunica, la aparición de defectos en la red cristalina y fronteras de grano. Como consecuencia, el tamaño medio de grano se reduce entre 50-5 nm, disminuyendo con el tiempo de molienda. La temperatura que se alcanza en el proceso es moderada entre 100 y 200°C. La técnica presenta problemas de contaminación que se reducen disminuyendo el tiempo de molienda y controlando la atmósfera en el interior del contenedor. Acompañando, los cambios microestructurales, tienen lugar cambios de las propiedades termodinámicas, mecánicas y químicas, relacionados con los volúmenes libres y las energías almacenadas en las fronteras de grano. Estas fronteras de granos presentan una estructura que no es ni la del monocristal ni la de un material amorfo. Se ha observado que al reducirse el tamaño de grano disminuyen las temperaturas de fusión y aumentan los calores específicos a presión constante. Así por ejemplo, después de 24 h de aleado mecánico, se obtiene Cr nanocristalino bcc, con tamaño medio de grano de 9 nm, el cual presenta una temperatura de fusión de 1875 °C, mientras que en el estado policristal esta es igual 1903 °C y por otra parte su c_p se incrementa en un 5% con respecto al estado policristalino.

El aleado mecánico, permite además la formación de disoluciones sólidas, muy por encima de los límites de equilibrio de solubilidad. Así por ejemplo, Se ha conseguido alear mecánicamente, sistemas con entalpías de formación positivas, como el Fe-Cu, inmiscibles naturalmente^{10,11} (Ref##125 y yavari ? a Patricia como influye en la edo mecánico en la formación de la aleación).

Nanocrystalización a partir del precursor amorfo

La cristalización controlada de fases amorfas permite obtener materiales nanocristalinos de gran aplicación como materiales magnéticos blandos¹². Los materiales objetos del trabajo que se presenta se han fabricado usando este método. El control de la cristalización se alcanza con la adición en pequeñas cantidades de átomos de Cu o Nb o Zr, dependiendo de la composición nominal del precursor amorfo. El tamaño de cristal que por cristalización usual del los amorfos suele estar entre 0.1 y 1 μm , se reduce de este modo hasta 15 y 10 nm. La presencia de los átomos de Cu y Nb tiene gran influencia sobre la nucleación el crecimiento de los granos cristalinos. Así se cree que el Cu favorece la nucleación de los cristallitos mientras que el Nb inhibe su crecimiento. La estructura nanocristalina se obtiene tras tratamientos térmicos por encima de la primera temperatura de cristalización del material .

La técnica de aleado mecánico permite obtener materiales nanocristalinos, a partir de la cristalización mecánica de aleaciones amorfas^{13,14}. Con esta técnica es posible reducir los tamaños del cristal entre 2 y 5 nm. En control del proceso de cristalización intervienen parámetros como el tiempo de molienda y la adición de impurezas que desestabilizan la estructura amorfa. Por ejemplo, la adición al precursor amorfo $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ de pequeñas cantidades de Co o también la presencia de O_2 , aumentan drásticamente el ritmo de cristalización, que pasa de 160 h a 15 h. También la presencia de impurezas influye en el tamaño final medio del cristal. Otro ejemplo es el interesante sistema Fe-Zr. La cristalización mecánica del precursor amorfo $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ permite obtener, después de 2h de molienda, nanocristales de tamaño 6 nm y un 30% de material cristalizado.

Sistemas biológicos.

Existen muchas situaciones en las que sistemas vivos producen materiales minerales de escala nanométrica¹⁵. La bacteria *Magnetotacticus* es un claro ejemplo. Este organismo vivo se sirve de las líneas del campo magnético terrestre para orientarse y moverse en la dirección de gradientes químicos en busca de alimentos. La bacteria contiene en su interior un momento dipolar magnético permanente, constituido por partículas inorgánicas o magnetosomas organizadas en cadenas¹⁶. Los magnetosomas generalmente consisten en partículas de magnetita, Fe_3O_4 , de tamaño medio en un rango entre 40 a 100 nm. Este tipo de microestructura es crucial para las propiedades magnéticas de la bacteria.

En primer lugar fijémonos en el tamaño individual de los magnetosomas. Si el tamaño de una partícula ferromagnética es suficientemente grande la estructura magnética energéticamente estable que reduce la energía magnetostática, es la de multidominio. Para la magnetita el tamaño crítico para el cual tiene lugar la transición de monodominio a multidominio está en 76 nm, el cual puede incrementarse hasta 120 nm debido a anisotropías de forma. En el estado monodominio la imanación es uniforme y es la máxima posible (92 emu/g). Las partículas de magnetita no presentan fenómenos de superparamagnetismo si su volumen es mayor o igual a 35 nm y estarán permanentemente magnetizadas a temperatura ambiente. Los magnetosomas producidos por la bacteria presentan tamaños en el rango entre 40 y 100 nm. Por lo que esta bacteria, no solo produce partículas magnéticas, sino que fabrica imanes permanentes monodominio, implicando un momento magnético máximo por partícula.

Cuando las partículas se organizan en cadenas, los dipolos magnéticos de las partículas se disponen paralelos entre sí a lo largo del eje de la cadena. De este modo se consigue un imán permanente con suficiente momento magnético para orientar a la bacteria en el campo terrestre. Además, el número de partículas en la cadena de 10 a 20 es el necesario y suficiente para que la bacteria se mueva a una velocidad adecuada en el campo magnético terrestre.

1.1.2. Propiedades físicas

En esta sección no pretendemos entender o intentar explicar las propiedades físicas peculiares de los materiales nanocristalinos, dado la variedad de materiales y de fenómenos que tienen lugar. Sencillamente, queremos dar una visión general del estado de la cuestión, exponiendo en muchos casos, medidas experimentales o sugerencias intuitivas de lo que ocurre.

Propiedades termodinámicas.

Las propiedades termodinámicas de las nanopartículas han sido estudiadas en una gran variedad de configuraciones de muestras¹⁷. Muchos trabajos se han focalizado en el estudio de la dependencia de la temperatura de fusión con el tamaño de partícula. Se han estudiado partículas libres depositadas desde el vapor en láminas así como partículas confinadas en sistemas granulares o porosos. Se ha encontrado que generalmente la temperatura de fusión se reduce con respecto al estado de cristal másico^{18, 19} en un factor que es inversamente proporcional al tamaño de partícula. También se ha observado reducciones similares en el calor latente de fusión²⁰. Los resultados experimentales son debido a efectos de superficie, que en partículas de reducido tamaño toman relevancia.

Propiedades mecánicas.

Los materiales nanocristalinos presentan propiedades mecánicas que dependen del tamaño de grano²¹. Por ejemplo, los metales nanocristalinos son mucho más duros y aparentemente menos dúctiles que los metales convencionales, mientras que los óxidos cerámicos nanocristalinos son más dúctiles y más fáciles de conformar que las cerámicas convencionales. Los cambios en las propiedades mecánicas están relacionados con los tamaños de granos y/o con el gran número de átomos en las fronteras e granos.

La dureza de un material deriva de la dificultad de crear dislocaciones y de la existencia de obstáculos a su movimiento. Las fronteras de grano son un impedimento para el movimiento de dislocaciones. Medidas experimentales en Cu,

Pd y Ag nanocristalinos con tamaño de grano entre 5 y 60 nm muestran que la dureza se incrementa de 2 a 5 veces con respecto al estado policristalino²². Además la dureza en estos materiales aumenta al disminuir el tamaño de grano.

Los materiales cerámicos como CaF_2 o TiO_2 , si se encuentran estado nanocristalino²³, presentan una mayor plasticidad a temperaturas moderadamente altas y bajas temperaturas una mejor ductilidad. Mientras que en condiciones idénticas TiO_2 policristalino es frágil y se rompe, en el estado nanocristalino puede sufrir deformaciones plásticas del 100% sin romperse.

Propiedades eléctricas y de transporte.

Desde hace dos décadas, se han venido estudiando las propiedades eléctricas y de transporte de metales granulares obtenidos en forma de lámina delgada ²⁴. Estructuralmente estos sistemas consisten en una estructura desordenada de granos metálicos, de tamaños medio en torno a 10 nm, que coexiste con una segunda fase de granos aislantes.

Dependiendo de la concentración de metal, p , existen dos regímenes de conducción electrónica²⁵. Si p es grande, los granos metálicos están interconectados y los electrones viajan por los canales metálicos, siendo importante la microgeometría del sistema. Se trata del régimen metálico. Si p es pequeño, los granos metálicos están aislados por la región dieléctrica. La conducción electrónica en el régimen dieléctrico puede ocurrir por efecto túnel entre un grano y el contiguo en la dirección del campo aplicado. Este mecanismo de conducción depende fuertemente de la temperatura del sistema y de la separación entre granos. Un factor importante en este régimen es la llamada energía electrostática de carga²⁶ o energía requerida para arrancar o añadir un electrón a un grano metálico, la cual es inversamente proporcional al tamaño de grano y supone una barrera adicional de energía para que la conducción tenga lugar. La transición entre ambos regímenes está caracterizada por un umbral de percolación, para el cual la resistividad aumenta drásticamente a medida que p disminuye. En general el nivel de percolación está comprendido para valores de las fracciones metálicas entre 0.4 y 0.6.

Superconductividad en nano-materiales

Las propiedades superconductoras han sido estudiadas en sistemas granulares constituidos por granos superconductores metálicos embebidos en una matriz aislante (semiconductora), del tipo In embebido en matrices de Kr, Xe, Ge, O₂ o H₂²⁷. Dependiendo de que la longitud de coherencia superconductora sea mayor o menor que la longitud de percolación, el superconductor será homogéneo o inhomogéneo respectivamente. Se ha observado un aumento de la temperatura crítica en el sistema, en comparación con los materiales policristalinos. Por ejemplo, para In embebido en matriz de Kr la temperatura crítica es mayor de 2K si el tamaño de grano es menor de 20 nm y para tamaños menores a 5 nm T_c alcanza 5K²⁸.

Propiedades ópticas y electrónicas

Las propiedades electrónicas y ópticas en sistemas semiconductores presenta una dependencia con el tamaño de los cristales. En el sistema CdGe se ha observado que el espectro óptico es función del tamaño de cristal en un rango de tamaño de 10 a 1.2 nm²⁹. Un tamaño de cristal de 10 nm da lugar a un espectro similar al del sistema policristalino, el cual consiste en un espectro de absorción continuo que comienza en una banda prohibida cerca de 700 nm. La reducción del tamaño de grano provoca un corrimiento de la banda prohibida hacia mayores energías y la aparición de transiciones discretas tipo transiciones moleculares. En la muestra con cristales de menor tamaño (1.2 nm) la banda prohibida presenta un corrimiento máximo de 1.5 eV. En todas las muestras la celda unidad permanece inalterada.

Propiedades de magneto- transporte

Fenómenos de magnetorresistencia gigante fueron observados en primer lugar en multicapas Fe/Cr en 1988³⁰ y seguidamente en otras muchas multicapas³¹. La observación de magnetorresistencia gigante en estos sistemas está ligada a la existencia de un orden antiferromagnético entre las capas magnéticas. La resistencia tiene un valor máximo en ausencia de campo aplicado y cambia a un valor mínimo a campos magnéticos suficientemente grande como para saturar magnéticamente el material, rompiendo el acoplo antiferromagnético.

Se han encontrado también magnetorresistencia gigante (GMR) en los sólidos granulares, de la forma metal magnético-metal, como por ejemplo los sistemas Co-Ag o Fe-Cu, obtenidos por deposición de vapor y cuyas partículas magnéticas presentan tamaño en torno a 10 nm. Es interesante resaltar que estos tamaños de grano son comparables en magnitud al recorrido libre medio de los electrones en el sólido. Estos sistemas metaestables, por estar formados por elementos inmiscibles, pueden separarse en las dos fases tras tratamientos térmicos a altas temperaturas o si la deposición de la aleación tiene lugar en sustratos altas temperaturas. De este modo se obtienen granos magnéticos en un medio metálico. La primera observación de magnetorresistencia gigante en sólidos granulares fue descubierta simultáneamente por Berkowitz y col. en Co-Cu³² y por Xiao y col. en Co-Cu y Fe-Cu³³ en Junio de 1992. De entre los valores máximos medidos de GMR, mencionamos el obtenido en el sistema Co₂₀Ag₈₀, a 5 K recocido a 330°C³⁴, donde la relación entre la resistividad en ausencia de campo magnético y bajo un campo aplicado máximo de 5T, definida según la expresión $[\rho(0)-\rho(5T)]/\rho(5T)$ toma valores cercanos a un 85%.

A bajas temperaturas el comportamiento de la resistividad de un sistema granular puede expresarse según la expresión³⁵

$$\rho = \rho_0 + \rho_m \left[1 - F\left(\frac{M}{M_s}\right) \right] \quad (1.1)$$

dónde ρ_0 es la resistividad que proviene de los defectos y es independiente de la temperatura y del campo magnético aplicado y ρ_m tiene en cuenta los efectos debido al tamaño de grano magnético.

Experimentalmente se ha observado que para un porcentaje fijo de fase magnética, ρ_m es proporcional a la inversa del tamaño de grano o lo que es lo mismo es proporcional a la superficie total de grano magnético. La GMR en sólidos granulares es originada por la dispersión de electrones en las superficies de las partículas magnéticas. La función $F(M/M_s)$ describe la dependencia de la resistividad con el estado de imanación del material, puede tomar los siguientes valores límites: $F=0$ cuando $M=0$ y $F=1$ cuando $M=M_s$. Los tratamientos térmicos provocan un crecimiento del grano magnético, lo que se traduce en una disminución

tanto de ρ como ρ_m . La fracción de fase magnética en la aleación determina fuertemente el comportamiento de ρ_m . En el sistema Co-Ag, ρ_m crece rápidamente cuando se introduce Co en Ag, alcanza su valor máximo para 25% de Co y a partir del cual empieza a decrecer hasta tomar valores muy pequeños cuando la muestra contiene cerca de un 55% de Co. Este valor corresponde al umbral de percolación.

La resistividad eléctrica es consecuencia de la dispersión que sufren los electrones debido a la presencia de defectos, impurezas, fonones y también a un desorden magnético. En este último caso la resistividad se hace más pequeña cuando el material se ordena magnéticamente, es decir, al alinearse los momentos magnéticos en la dirección del campo magnético. Este comportamiento da lugar a una magnetorresistencia negativa. La función F de la relación (1,1) describe el modo como los spines desordenados se ordenan bajo la acción del campo magnético que tiende a saturar la muestra.

Propiedades magnéticas en nanopartículas.

Las propiedades magnéticas de pequeñas partículas tiene gran importancia desde el punto de vista tecnológico, debido a la posibilidad de utilizarlas como medios de grabación de alta densidad de información. El reducido tamaño de las partículas implica que los efectos de superficies sean fundamentales en el comportamiento magnético del sistema. Cuando los radios de las nanopartículas son menores que la longitud de correlación de canje ferromagnético, ciertas propiedades anómalas de superficie pueden propagarse en el interior de la partícula a través de interacciones de canje. En particular, si la superficie de la muestra es tratada de modo que se incremente su anisotropía magnética, este incremento se propaga al interior de la partícula, a través de interacciones de canje ferromagnético, dando lugar a incrementos considerables del campo coercitivo del sistema. Por ejemplo las partículas aciculares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, si sus superficies se tratan con Co o con Fe-Co, el campo coercitivo se incrementa en más de un 250%, pudiendo alcanzar valores de 72 kA/m, siendo los valores del campo de anisotropía en la superficie tratada de 200 kA/m³⁶.

Propiedades magnéticas duras en materiales nanocristalinos

Las aleaciones de Fe-tierra rara-B, basadas en la fase tetragonal de alta anisotropía magnética a temperatura ambiente $\text{Fe}_{14}\text{Re}_2\text{B}$, constituye una nueva generación de imanes permanentes con importantes aplicaciones tecnológicas³⁷. Un ejemplo de estos materiales es $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ con un campo de anisotropía $H_A = 6800 \text{ kA/m}$, una imanación de saturación de $M_s = 1.6 \text{ T}$, y en condiciones óptimas un producto de $(BH)_{\text{max}} = 400 \text{ kJm}^{-3}$ ³⁸.

Estos materiales se obtienen por la técnica de enfriamiento ultrarrápido en forma de cintas. Posteriormente se las somete a un proceso de molienda. Por último, el material en polvo es compactado mediante un proceso de compresión con calor y sometido a tratamientos que inducen texturas en el material mejorándose el producto energético³⁹.

Las cintas sin tratar poseen una estructura microcristalina que consiste en granos de $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ orientados al azar y con tamaño medio entre 50 y 60 nm. La imanación de remanencia, $M_r = 0.5 M_s$ es la predicha por el modelo de Stoner-Wohlfarth⁴⁰ para un conjunto de partículas monodominio, orientadas al azar y no interaccionantes. Ya que el producto $(BH)_{\text{max}} \propto M_r^2/4$ para una estructura isotrópica, este estará limitado a un valor de aproximadamente de 120 kJm^{-3} y en la práctica toma valores de 112 Jm^{-3} .

Recientes investigaciones han demostrado, que bajo condiciones cuidadosamente controladas, se consigue refinar el tamaño de grano en la cinta hasta un tamaño menor de 35 nm. En este caso M_r puede exceder el valor de $0.5 M_s$ pudiendo llegar a tomar valores de hasta 1.2 T ⁴¹ y además el producto $(BH)_{\text{max}}$ se incrementa hasta 160 kJm^{-3} . El aumento de M_r observado proviene de interacciones de canje entre los cristalitos⁴². Las interacciones entre los distintos granos cobran importancia a medida que el tamaño de grano se reduce y la relación entre superficie de las interfase y volumen aumenta. El balance entre el campo de anisotropía ($H_A \sim 8.5 \text{ T}$) y campo de canje ($H_c \sim 600 \text{ T}$) cambia a medida que el tamaño de grano se reduce y la relación entre los volúmenes de la interfase y de los granos, aumenta. La longitud de correlación de canje de la fase $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ es del orden de 4 nm y la mejora en M_r empieza a ser efectiva para tamaños de granos menores a 30 nm. Por el contrario, las interacciones de canjes entre los distintos

granos provoca una disminución efectiva del campo de anisotropía, lo que a su vez se traduce, en una disminución del campo coercitivo.

Por último faltaría por exponer las propiedades magnéticas en los materiales nanocristalinos blandos, pero ya que este tema enlaza directamente con el trabajo de tesis doctoral que se presenta, queremos tratarlo con más detenimiento y por ello lo abordaremos en la segunda parte de esta introducción.

1.2. Propiedades magnéticas en materiales nanocristalinos

En el año 1988 un nuevo método para producir materiales magnéticos blandos fue propuesto por Yoshizawa y col.¹², desde entonces y hasta la fecha numerosos trabajos de investigación se han llevado a cabo sobre estos y otros materiales similares, haciéndose un importante esfuerzo de caracterización y comprensión de sus propiedades.

Tradicionalmente, las ferritas y los aceros al Si son los materiales magnéticos blandos utilizados como núcleos en los dispositivos magnéticos. Las ferritas tienen la desventaja de poseer una baja imanación de saturación y un comportamiento pobre con la temperatura. En cambio, los aceros al Si poseen una mayor imanación de saturación aunque no poseen propiedades magnéticas óptimas. Un importante avance en el desarrollo de los materiales magnéticos blandos se ha producido en la últimas tres décadas con el descubrimiento, en los años 60, de los materiales amorfos metálicos ferromagnéticos. Estos materiales se pueden clasificar en dos grupos: aleaciones ricas en Fe y ricas en Co. Las aleaciones ricas en Fe, presentan una alta imanación de saturación pero su constante de magnetostricción no puede reducirse a cero sin que se produzca una pérdida considerable de la imanación de saturación de la muestra. Por otro lado, las aleaciones ricas en Co presentan una constante de magnetostricción muy baja pero su imanación de saturación no es tan alta como la de los amorfos ricos en Fe. El descubrimiento de Yoshizawa consistió en un nuevo tipo de materiales nanocristalinos ricos en Fe. Estos materiales suponen una mejora con respecto a las propiedades magnéticas de los materiales

amorfo, ya que presentan una alta imanación de saturación, una constante de magnetostricción cercana a cero y un campo coercitivo extremadamente pequeño.

Los materiales propuestos por Yoshizawa estaban basados en los amorfos ferromagnéticos de Fe-Si-B a los que se añadía en pequeña proporción Cu y al menos un elemento del siguiente grupo: Nb, W, Ta, Zr, Hf, Ti, Cr, V y Mo. La composición más estudiada ha sido la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ⁴³⁻⁵³. También es posible utilizar para algunas composiciones como base de material amorfo Fe-B, un ejemplo lo encontramos en los de composición Fe-B-Zr-Cu⁵⁴⁻⁵⁵, los cuales se caracterizan por presentar una muy alta imanación de saturación. Por ejemplo, la aleación $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_2\text{Cu}_1$ ⁵⁴ presenta, en el estado nanocristalino, una imanación de saturación de 1.65 T y un campo coercitivo de 2.4 A/m.

El punto de partida en la obtención de estos materiales es la fabricación de una cinta amorfa ferromagnética por enfriamiento ultrarrápido de la composición indicada. Posteriormente, un tratamiento térmico en atmósfera inerte, por encima de su primera temperatura de cristalización, da lugar a la aparición de una fina estructura de cristalitos inmersos en una matriz amorfa ferromagnética.

El tamaño medio de los granos cristalinos en torno a 10 nm, es mucho menor que el que se obtiene al cristalizar los vidrios metálicos tradicionales (0.1 -1 μm)⁵⁶. Si el material de partida es por ejemplo $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, los granos nanocristalinos son de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. La celda unidad es similar a bcc- Fe_3Si , pero el contenido de Si difiere de esta dependiendo de la temperatura del tratamiento. Se ha encontrado que el contenido de Si crece desde un 17% a un 19% cuando la temperatura de recocido lo hace desde 500 a 550 °C, siendo los volúmenes cristalizados de 30 y 68% respectivamente⁴⁹. Si la aleación precursora no contiene Si, la fase nanocristalina que se forma es $\alpha\text{-Fe}$ ⁵⁴.

En cuanto a las propiedades magnéticas, tras los tratamientos térmicos que dan origen a la aparición del estado nanocristalino, el material experimenta una reducción drástica del campo coercitivo⁵⁷. En la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ el campo coercitivo disminuye de 8 A/m en el estado inicial amorfo a 0.4 A/m en la muestra tratada a 550 °C (1h). Aunque el mínimo de campo coercitivo tiene lugar para esta temperatura de recocido, el material presenta una reducción de campo

coercitivo con respecto al estado inicial amorfo para recocidos entre 490 y 590 °C. Temperaturas superiores de recocido, que provocan la cristalización de la matriz residual amorfa, se produce un endurecimiento magnético del material. La muestra recocida a 620 °C presenta un campo coercitivo de 2000 A/m, lo que equivale a un aumento de 4 ordenes de magnitud respecto al estado nanocristalino blando⁵⁷.

La obtención de un estado nanocristalino en estos materiales tiene su origen en la presencia en el material de átomos de Cu y Nb (u otro del grupo), aún en muy pequeña proporción. Los átomos de Cu y Nb tiene una gran influencia en la nucleación y crecimiento de los cristalitas. Recientes estudios de espectroscopía Exafs ⁵⁸, han revelado que los átomos de Cu forman pequeños aglomerados incluso en las muestras sin tratar, actuando como catalizadores de la nucleación de los cristalitas de α -Fe(Si) cercanos a ellos. Los átomos de Nb influyen en el crecimiento del grano cristalino limitando su crecimiento. La influencia de los átomos de Nb en el proceso de cristalización de materiales nanocristalinos será analizado en el presente trabajo de tesis doctoral. Del grupo de átomos que propuso Yoshizawa equivalentes al Nb, el que tiene uno de los mayores efectos sobre la reducción del tamaño de grano es el Nb, y el resto puede ordenarse según la siguiente relación⁴³:

$Nb=Ta > Mo=W > V > Cr$

1.2.1. Principios teóricos

La combinación de una estructura cristalina y de propiedades magnéticas blandas que incluso superan a las de los vidrios metálicos, parece incompatible con las leyes que rigen el comportamiento magnético de los materiales amorfos y policristalinos. La introducción de una estructura cristalina en un material amorfo, supone introducir estructuras de mayor anisotropía local magnetocristalina que la existente previamente en el material amorfo, lo que provocaría un endurecimiento magnético del material. Esto es lo observado cuando se cristaliza un material amorfo convencional, por ejemplo aleaciones de Fe-B: Las propiedades magnéticas blandas del estado amorfo desaparecen dramáticamente tras la cristalización debido a que la anisotropía magnetocristalina de los distintos granos cristalinos gobierna el proceso de imanación del material. Las propiedades magnéticas de una estructura cristalizada

cambian sorprendentemente si los tamaños de granos se reducen de tal modo que alcanzan las dimensiones de la longitud de correlación de canje ferromagnético o longitud en que las interacciones de canje que tienden a alinear los momentos magnéticos, son efectivas. Esto es lo que ocurre en los materiales nanocristalinos objetos del trabajo de investigación que se presenta.

Canje y anisotropía local

La estructura magnética de un material y su comportamiento magnético esta determinado por dos propiedades: Canje y anisotropía local. El canje tiene su origen en las correlaciones electrón-electrón, a través de interacciones electrostáticas que no dependen de la existencia de un orden estructural cristalino, sino del solapamiento de las funciones de ondas electrónicas. Por otra parte, la anisotropía magnética está originada por la interacción entre los campos eléctricos locales y la orientación de espín, a través del acoplo espín-órbita. Por lo tanto el concepto de anisotropía magnética también es un concepto local. La estructura del material es un factor importantísimo en la manifestación macroscópica de la anisotropía local. Por ejemplo en un monocristal, el eje de fácil imanación macroscópico está orientado en la misma dirección que los ejes locales. Sin embargo, cuando la estructura del material conduce a una fluctuación espacial en la orientación de los ejes fáciles locales, el cálculo de la anisotropía macroscópica es una tarea difícil.

En una primera hipótesis, si fijamos la longitud de fluctuación de los ejes fáciles de anisotropía o longitud de correlación de la estructura (l), la estructura magnética del material dependerá de la magnitud de la constante de anisotropía local frente a la de las interacciones de canje. Para un valor alto de la constante de anisotropía, las interacciones de canje prácticamente no pueden competir, los spines estarán orientados según los ejes fáciles de anisotropía y su dirección fluctuará simultáneamente a la fluctuación de la estructura, una consecuencia puede ser una frustración del orden ferromagnético. Por el contrario cuando la anisotropía es débil, las interacciones de canje dominan y es posible un orden ferromagnético con una longitud de correlación, L mayor a la longitud de correlación estructural, l . En este caso la anisotropía magnética macroscópica sufre una gran reducción con respecto a la anisotropía local en un factor $(l/L)^{3/2}$. Las aleaciones amorfas ricos en metales 4-f con un valor de la constante de anisotropía que puede alcanzar valores

de $D=10^7 \text{ Jm}^{-3}$, pertenecen al primer grupo de materiales con alta anisotropía, y en entre los de baja constante de anisotropía se encuentran los amorfo ferromagnéticos ricos en metales 3d ($D \sim 10^4 \text{ Jm}^{-3}$).

Por otra parte las distancias en las que los ejes fáciles fluctúan al azar, es decir la longitud de correlación estructural, l , está estrechamente ligada a la microestructura del material. En un material amorfo l es del orden de 10 Å , 10 nm en materiales nanocristalinos y 1 mm en los policristalinos. Con lo que respecta a la influencia de la longitud de correlación de la estructura en el comportamiento magnético, señalamos que una reducción de l supone que sea necesario un valor menor de la energía de interacción de canje para que el material presente una estructura magnética ordenada, en la que los momentos magnéticos se alineen.

Modelo de anisotropía al azar

Estos conceptos descritos con anterioridad acerca de las anisotropías magnéticas locales y su manifestación macroscópica fueron desarrollados por Alben y col.⁵⁹ en su modelo de anisotropía al azar para materiales amorfos ferromagnéticos.

Vamos a indicar los argumentos generales de este modelo, con el fin de subrayar como la longitud de correlación de la estructura, l , ejerce una importante influencia tanto en la estructura magnética del material como en sus propiedades magnéticas.

Supongámonos el caso en que la longitud de correlación de canje es mucho mayor que la longitud de correlación de estructura ($L \gg l$). El número de ejes fáciles orientados al azar, N , en un volumen (V) generado por la dimensión de la longitud de correlación de canje, $V=L^3$, vendrá dada por la expresión

$$N = \left(\frac{L}{l} \right)^3 \quad (1.2)$$

Si llamamos z a la dirección de la imanación para la cual la energía total de anisotropía es mínima y llamamos γ_i al coseno que forma el eje fácil i y el eje z donde reposa el eje fácil resultante, la energía de anisotropía será:

$$F(l) = -D \sum \left(\gamma_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.3)$$

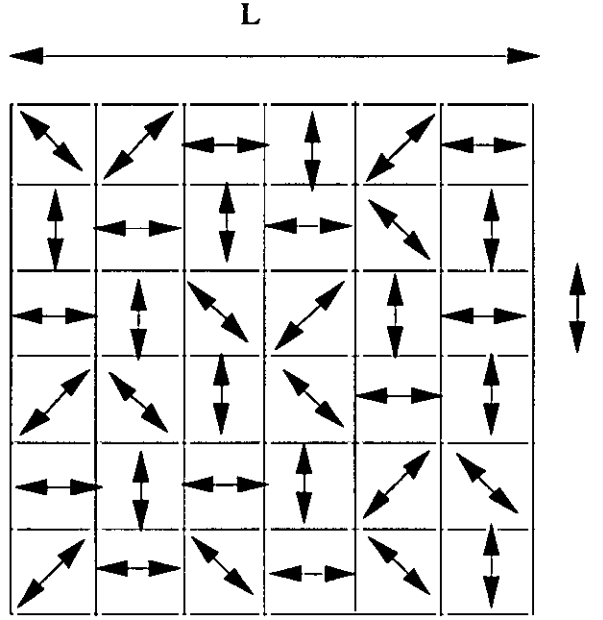


Figura 1.2. Representación esquemática de la estructura sobre la que se aplica el modelo de anisotropía al azar. Las flechas indican la fluctuación al azar de los distintos ejes fáciles de la anisotropía magnetocristalina.

Después de aplicar un campo magnético que sature la muestra a lo largo de una dirección perpendicular a z , la energía de anisotropía se modifica según:

$$F(F) = -D \sum \left(\beta_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.4)$$

dónde β_i es el coseno que forma el eje fácil i y la dirección perpendicular al eje z considerada.

La anisotropía experimental que se obtiene del trabajo de imanación

$$\langle D \rangle = F(F) - F(1) \quad (1.5)$$

Si consideramos equivalentes todas las direcciones perpendiculares al eje z esto es:

$$\langle \beta_i^2 \rangle = \frac{1}{2} - \langle \gamma_i^2 \rangle \quad (1.6)$$

La anisotropía experimental a partir de (1.5) y (1.6)

$$\langle D \rangle = \frac{D \left(3 \sum [\gamma_i^2 - 1] \right)}{2N} \quad (1.7)$$

En una distribución al azar de direcciones, el valor medio $\langle \gamma^2 \rangle$ es 1/3 y la suma experimental $\sum \gamma_i^2$ se desvía de su valor medio $N/3$ de modo proporcional a la cantidad de $N^{1/2}$. En consecuencia podemos escribir:

$$\sum \gamma_i^2 = \frac{N}{3} + \alpha \sqrt{N} \quad (1.8)$$

El valor de α se calcula para el caso $N=1$, donde $\gamma^2=1$, y toma un valor $\alpha=2/3$.

Sustituyendo el segundo término de la ecuación (1.8) en la ecuación (1.7) se obtiene finalmente

$$\langle D \rangle = \frac{D\sqrt{N}}{N} = \frac{D}{\sqrt{N}} \quad (1.9)$$

La energía de anisotropía resultante puede ser escrita como

$$\langle D \rangle = D \left(\frac{1}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.10)$$

Usando esta expresión de la energía de anisotropía y la relación A/L^2 para la energía de canje. Se puede obtener, minimizando la ecuación total de la energía, en ausencia de campo aplicado, con respecto a L , la siguiente expresión de la longitud de correlación de canje:

$$L = \frac{16A^2}{9D^2I^3} \quad (1.11)$$

Esta importante relación aplicable como supusimos al inicio del desarrollo, cuando $L \gg l$, relaciona los cuatro factores microscópico que determina la estructura magnética y el comportamiento macroscópico del sistema.

En el caso que $L < l$, L puede ser estimada de la relación

$$L = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.12)$$

En la Tabla 1.1 se resumen, los ordenes de magnitud de las constantes de anisotropía local (D) y macroscópica ($\langle D \rangle$) y de las longitudes de correlación de canje (L) y de la estructura (l), para cuatro tipos de materiales magnéticos: amorfo rico en Fe (3d-amorf), amorfo ricos en elementos 4f (4f-amorf), material nanocristalino rico en Fe (Fe-nano) y un material policristalino rico en Fe (Fe-poli)

Tabla 1.1. Resumen de los ordenes de magnitud de las constantes de anisotropía local (D) y macroscópica ($\langle D \rangle$) y de las longitudes de correlación de canje (L) y de la estructura (l), para distintos materiales.

Material	$D(\text{Jm}^{-3})$	$A(\text{Jm}^{-1})$	$l(\text{m})$	$L(\text{m})$	$\langle D \rangle (\text{Jm}^{-3})$
3d-amorf.	10^4	10^{-11}	10^{-9}	10^{-3}	10^{-5}
4f-amorf.	10^7	10^{-11}	10^{-9}	10^{-9}	10^7
Fe-nano.	10^4	10^{-11}	10^{-8}	10^{-6}	10
Fe-poli.	10^4	10^{-11}	10^{-3}	10^{-8}	10^4

En resumen, según el modelo de anisotropía al azar, la reducción de la anisotropía macroscópica será efectiva para un número N de ejes fáciles, $(L/l)^3$. El promedio de la anisotropía no puede ser total, debido a que N será siempre un número finito. El valor promediado de la anisotropía o la anisotropía que se manifiesta macroscópicamente tiene su origen en la desviación respecto al valor medio de la suma estadística de la energía de anisotropía de los N ejes fáciles:

1.2.2. Comportamiento magnético blando de un material nanocrystalino

Basándonos en lo anteriormente expuesto, podemos hacer algunas consideraciones acerca del origen del comportamiento magnético blando de un material nanocrystalino.

En el estado nanocrystalino, la estructura del material consiste en granos de α -Fe(Si) o α -Fe, de tamaño medio en torno a 10 nm situados en una matriz amorfa ferromagnética. El tamaño de grano, d , (o longitud de correlación de la estructura), es mucho menor que la longitud de correlación de canje. Sin embargo los argumentos del modelo de anisotropía al azar desarrollados por Alben y Becker para materiales amorfos, no pueden ser trasladados automáticamente a sistemas compuestos por muchos granos sin hacer algunas consideraciones acerca de la naturaleza magnética de la región intergranular.

En los materiales nanocrystalinos las interacciones de canje entre los momentos magnéticos, localizados en los diferentes nanocristales, tiene lugar vía la matriz amorfa intergranular. Es obvio que si la región intergranular es lo suficientemente ancha y se encuentra en un estado paramagnético, los distintos granos estarán magnéticamente aislados. Bajo estas condiciones, la longitud de correlación de canje será igual al tamaño de grano e independientemente, en un amplio intervalo, de la magnitud de la constante de anisotropía local. El estudio de las propiedades magnéticas de los materiales nanocrystalinos a altas temperaturas, por encima de la temperatura de Curie de la fase amorfa, que se realizarán en el Capítulo 6, podrán de manifiesto este fenómeno. Por el contrario, si la región intergranular es un material ferromagnético blando los distintos granos estarán acoplados

magnéticamente por canje a través la interfase ferromagnética blanda, promediándose la anisotropía magnetocristalina como predice el modelo de anisotropía al azar.

Los argumentos arriba descritos no pueden explicar la reducción del campo coercitivos de los materiales en estado nanocristalino con respecto al estado inicial amorfo. Lo más que explicarían sería una propiedades blandas similares. La optimización del carácter magnético blando en la aleación mencionada $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ esta ligada a la reducción a valores despreciables de la constante de magnetostricción tras los tratamientos térmicos⁵⁷. De este modo se impide una contribución a la anisotropía magnética de origen magnetoelástico, asociada a tensiones de larga longitud de onda ($>1\mu\text{m}$). En un material amorfo la presencia de tensiones residuales debidas al proceso de fabricación del material y el valor alto (10^{-5}) de la constante de magnetostricción originan una contribución no despreciable a la anisotropía magnética macroscópica.

1.2.3. Comportamiento magnético duro de un material nanocristalino.

Las excelentes propiedades magnéticas blandas, que presentan los materiales nanocristalinos, desaparecen tras tratamientos térmicos a altas temperaturas. Por ejemplo en la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ el campo coercitivo se incrementa hasta 2 kA/m en la muestra tratada a 620 °C, lo que supone un aumento de 4 órdenes de magnitud.

En el origen del endurecimiento magnético de un material nanocristalino podemos señalar dos factores que juegan papeles decisivos:

- Crecimiento del tamaño de grano
- Precipitaciones de compuestos con alta anisotropía magnética.

Crecimiento del tamaño de grano

El valor del campo coercitivo que presenta un material depende directamente de la

magnitud de la energía de anisotropía macroscópica. Así por ejemplo en el caso de una rotación coherente de espín ambas magnitudes se relacionan^{60##Bozorth}:

$$H_c = p_c \frac{\langle D \rangle}{M_s} \quad (1.13)$$

dónde p_c es un coeficiente adimensional cercano a la unidad.

Por otra parte, sustituyendo la ecuación (1.11) en (1.10) la energía de anisotropía media depende del tamaño de grano según la expresión ⁴⁴:

$$\langle D \rangle = \frac{27}{64} \frac{D^4}{A^3} I^6 \quad (1.14)$$

De (1.13) y (1.14) se deduce que el campo coercitivo depende fuertemente del tamaño de grano según la sexta potencia de tamaño de grano.

Por ello cabe esperar que si los tratamientos térmicos producen un aumento del tamaño de grano este se debería traducir en un aumento del campo coercitivo según la ley de d^6 .

En algunas aleaciones nanocristalinas, la cristalización de la matriz residual amorfa trae consigo un aumento del tamaño de grano de la fase nanocristalina (~50 nm), y simultáneamente se produce un endurecimiento magnético. Así ocurre en las aleaciones nanocristalinas tipo Fe-Zr-B-Cu⁵⁴. Esto se ha observado en aleaciones nanocristalinas tipo Fe-Zr-B-Cu⁵⁴. Sin embargo en otras aleaciones nanocristalinas, el endurecimiento magnético se observa sin que tenga lugar un aumento considerable del tamaño de grano.

Efecto de inclusiones magnéticas duras

En la aleación Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ tras un tratamiento térmico a 620 °C el campo coercitivo aumenta en cuatro ordenes de magnitud con respecto al estado nanocristalino blando, y sin embargo el tamaño de grano tan solo aumenta de 8 a 12 nm⁴⁹. Este aumento del tamaño de grano no basta para explicar mediante la ley de d^6 un aumento tan dramático del campo coercitivo. Por otro lado, experimentos

realizados mediante las técnicas de espectroscopía Mössbauer, calorimetría diferencial de Barrido, difracción de Rayos X y microscopía electrónica de Transmisión ⁴⁹, apuntan a que la aparición de precipitados de Fe-B, de alta anisotropía magnetocristalina y aún en pequeña proporción, sean la causa del endurecimiento magnético observado.

La presencia de precipitados tetragonales de Fe-B, altamente diluidos en una matriz magnética blanda, puede producir un incremento importante de la anisotropía macroscópica del sistema⁶¹. El papel desempeñado por los precipitados de Fe-B puede entenderse mediante el siguiente modelo sencillo.

Sea un sistema discreto, constituido por una cadena lineal de momentos magnéticos (matriz blanda) en cuyos extremos existen momentos magnéticos con anisotropía uniaxial y con ejes fáciles son perpendiculares entre sí (precipitados duros). Por una parte los momentos magnéticos blandos estarán acoplados entre sí por interacción de canje (interacción de canje intra-fase). Por otra parte la cadena de momentos magnéticos blandos estará en sus extremos acoplada vía canje a los momentos magnéticos duros (interacción de canje inter-fase). Un esquema de la geometría del modelo utilizado, se encuentra en la figura 1.3.

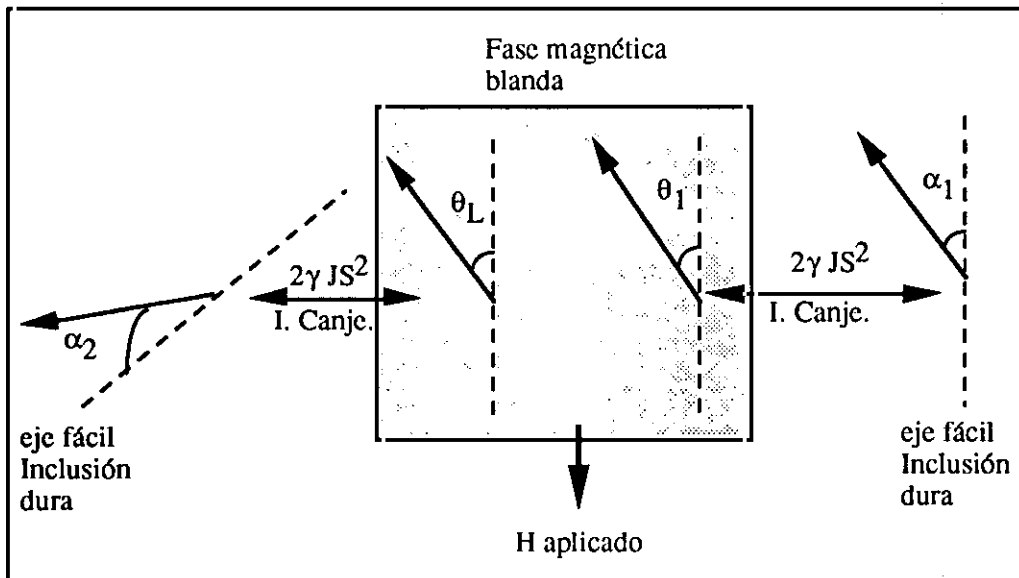


Figura 1.3. Esquema del sistema discreto analizado en la ecuación (1.15)

La distribución espacial de la orientación de los momentos magnéticos, en el estado de remanencia y tras la aplicación de un campo desimanador, puede estudiarse analíticamente a través de la minimización de las ecuaciones energéticas (0 K).

Para ello introducimos la siguiente notación:

- D es la constante de anisotropía de las inclusiones duras y α_1 y α_2 son los ángulos que forma los momentos magnéticos duros con respecto a sus ejes fáciles.
- $\gamma 2JS^2$ representa la interacción de canje inter-fase, entre los momentos duros y la matriz blanda. γ es un parámetro fenomenológico que describe la interacción de canje entre ambas fases, puede tomar valores entre 0 (desacoplo total entre ambas fases) y 1 (acoplo máximo).
- $2JS^2$ es la interacción de canje intra-fase entre los momentos magnéticos blandos.
- L es el número de momentos atómicos magnéticos que constituyen la matriz blanda.
- H es el campo magnético aplicado antiparalelo a uno de los momentos atómicos duros.
- θ_i es el ángulo entre la dirección del momento i y el eje fácil del momento duro que es paralelo al campo magnético aplicado.

La energía total del sistema puede entonces expresarse como:

$$\begin{aligned}
 E_T = & D \sin^2 \alpha_1 + D \sin^2 \alpha_2 - \gamma 2JS^2 \cos(\theta_1 - \alpha_1) - \\
 & \gamma 2JS^2 \cos(\theta_L - \alpha_2) - \sum_{i=1}^{L-1} 2JS^2 \cos(\theta_i - \theta_{i+1}) - \\
 & \mu_0 m H \cos(\pi/2 + \alpha_2) - \mu_0 m H \cos(\pi - \alpha_1) - \\
 & \sum_{i=1}^L \mu_0 m H \cos(\pi - \theta_i)
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

En la figura 1.4 se muestra la evolución del momento magnético total normalizado con el campo aplicado reducido ($h=\mu_0 m H/2D$). El sistema está formado por $L=20$ y 2 momentos magnéticos duros, lo que equivale a un 9% de inclusiones duras en el material y es similar a los porcentajes de Fe-B encontrados experimentalmente⁴⁹.

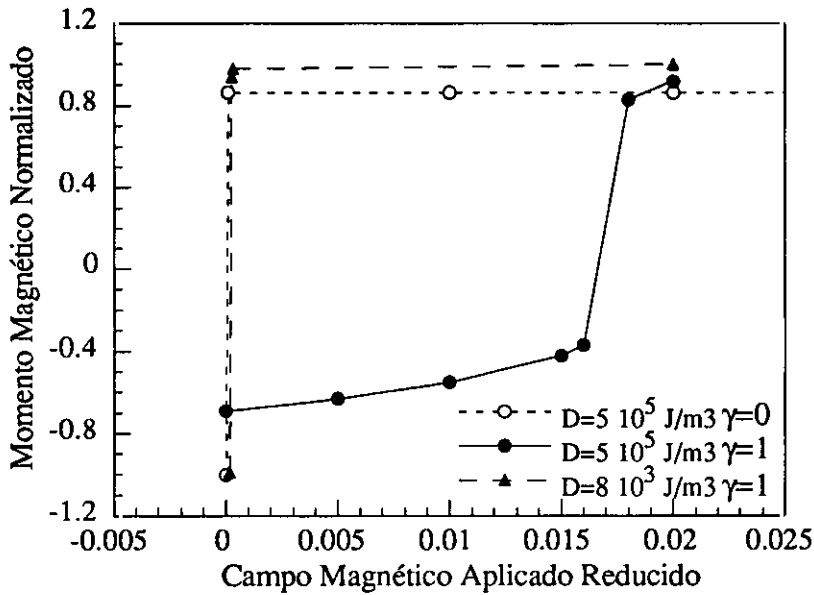


Figura 1.4. Evolución con el campo magnético aplicado reducido ($\mu_0 m H/2D$) del momento magnético total normalizado y en la dirección del campo aplicado, del sistema descrito por la ecuación (1.15)

En la figura se consideran tres casos:

- Inclusión dura, cuya constante de anisotropía se toma como la correspondiente a la fase Fe_2B , $D= 5 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ y que no interacciona vía canje con la matriz magnética blanda ($\gamma=0$). En este caso como muestra la figura, no se observa un endurecimiento magnético relevante. Cuando H se incrementa un infinitésimo, la minimización de la energía se obtiene para valores de $\theta_i=\pi$ y $\alpha_i \sim \alpha_1 \sim 0$. Es decir, los momentos magnéticos blandos siguen inmediatamente al campo aplicado mientras que los momentos magnéticos duros permanecen sujetos a sus ejes fáciles de anisotropía.
- Inclusión dura ($D= 5 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$) y que interacciona vía canje con la matriz magnética blanda ($\gamma=1$). En este caso, se obtiene un endurecimiento magnético

importante. El campo magnético aplicado, no puede hacer rotar los momentos magnéticos de la fase blanda, ya que las interacciones de canje interfase, los fuerzan a permanecer paralelos a los de las inclusiones magnéticas duras. El resultado es un incremento del campo necesario para producir el cambio de sentido de todos los momentos magnéticos, o visto de otro modo, podríamos pensar que tiene lugar un aumento de la energía de anisotropía efectiva macroscópica del sistema. En la figura se encuentra que el campo al que se produce cambio de sentido de los momentos es 100 veces mayor del caso con $\gamma=0$.

- Inclusión blanda ($D= 8 \cdot 10^3 \text{ Jm}^{-3}$) y que interacciona vía canje con la matriz magnética blanda ($\gamma=1$). Este caso no se obtiene endurecimiento magnético, con lo que se pone de manifiesto la importancia que desempeña también el valor de la constante de anisotropía.

Resumiendo podemos concluir diciendo que las interacciones de canje entre la fase magnética blanda y los precipitados de alta anisotropía magnetocristalina, aun si estos se encuentran en pequeña proporción, producen un endurecimiento magnético del sistema total. Este se manifiesta como un aumento considerable del campo necesario para desimantar el sistema, con respecto al caso en que ambas fases se encuentren magnéticamente desacopladas ($\gamma=0$).

Capítulo 2.

Técnicas experimentales

2.1 Técnicas de Obtención de muestras

2.1.1-Técnica de obtención de aleaciones amorfas: Enfriamiento Ultrarrápido

La obtención de vidrios metálicos requiere un ritmo de enfriamiento de la fase líquida de al menos 1.000.000 de grados por segundo. Por esto no es posible encontrarlos en la naturaleza. La técnica de fabricación de aleaciones amorfas ferromagnéticas no se desarrolló hasta la década de los sesenta, obteniéndose materiales cuyas sorprendentes propiedades constituyeron y siguen constituyendo un reto al conocimiento del estado sólido, abriendo siempre nuevos campos a la investigación¹.

Podemos decir que un sólido se encuentra en estado amorfo si su diagrama de difracción de Rayos-X no presenta picos, sino un característico halo amorfo. La resolución de dicha técnica es un volumen de 2 nm de diámetro, es decir que si existiera un orden estructural en un volumen inferior a un volumen de 2 nm de diámetro, esta técnica de difracción no lo resolvería. Un sólido en estado amorfo se encuentra fuera del equilibrio termodinámico: posee más energía libre que en el estado cristalino. Por tanto, todo proceso de fabricación de materiales amorfos debe consistir en un método de condensación que inhiba la movilidad de los átomos necesaria para alcanzar la situación de equilibrio termodinámico o de distribución periódica a largo alcance.

Los diversos métodos de enfriamiento ultrarrápido se apoyan en el experimento original del profesor Duwez (California, Institute of Technology, 1959). En esta técnica, llamada de pistola, se dispara unos pocos miligramos del material fundido, a gran velocidad, contra una superficie metálica altamente conductora del calor. La aleación se solidifica en finas láminas del orden de 40 μm de espesor,

pero esta técnica tiene el inconveniente de producir láminas con espesor no uniforme.

La técnica más comúnmente utilizada hoy en día, y de la que se dispone en el Instituto, es la llamada técnica de la rueda fría o "melt-spinning". Esta consiste, en esencia, en la proyección a bajas presiones, de un chorro de líquido sobre la superficie exterior de una rueda de cobre que gira a gran velocidad. La superficie metálica de la rueda actúa como sumidero de calor y solidifica el líquido a un ritmo que depende de las dimensiones transversales del chorro y de la velocidad de la superficie metálica de la rueda. Una revisión histórica de la técnica puede encontrarse en la bibliografía, referencias 62-63.

La preparación de las aleaciones amorfas se ha realizado en el Instituto de Magnetismo Aplicado. A continuación, desarrollaremos brevemente los aspectos más relevantes del proceso de obtención.

Preparación de la aleación

Pesado, prensado y sinterizado

A partir de los diferentes elementos en polvo, pesados en proporciones adecuadas para obtener la composición nominal deseada, se prepara una mezcla homogénea en un mortero de ágata. Tras mezclar los polvos se les somete a una presión de 2080 MPa hasta obtener una pastilla. Posteriormente, tiene lugar un proceso de sinterizado a 700°C en atmósfera de hidrógeno durante una hora. Dicho tratamiento térmico activa la aparición de reactividad en las superficies de contacto entre las partículas y elimina el oxígeno contenido en dicha pastilla.

Aleado

La aleación madre se obtiene calentando la pastilla en un horno de inducción por encima de la temperatura de fusión (1400 -1600 °C).

El horno de inducción utilizado, fig. 2.1, está alimentado por un generador de alta frecuencia (Vidrios Metálicos S.A.). Tiene una potencia máxima utilizable de 5 kW, regulable mediante un potenciómetro y dos posiciones , y una frecuencia de

salida de 2.5 MHz. La bobina inductora es un tubo de cobre de 5 espiras y está refrigerada por un flujo constante de agua que circula en su interior.

Dentro de la bobina inductora se coloca un crisol de cuarzo de doble pared, también refrigerado por agua. En el interior del crisol de cuarzo se crea una atmósfera inerte de argón, mediante un proceso alternativo de vacío y argón. Primero se extrae el aire del interior del tubo, mediante una bomba rotatoria de vacío (30 mbar) y en segundo lugar se procede al llenado con Ar, repitiéndose reiterativamente este proceso con el fin de obtener una atmósfera de Ar (0.5 bar) lo suficientemente empobrecida en O_2 . La pastilla se ajusta en un crisol de nitruro de boro, el cual a su vez, va colocado en otro de grafito, que actúa como elemento calefactor al inducirse en él las corrientes de Foucault. La temperatura del proceso se controla mediante un pirómetro, situado sobre la ventana superior del crisol de cuarzo.

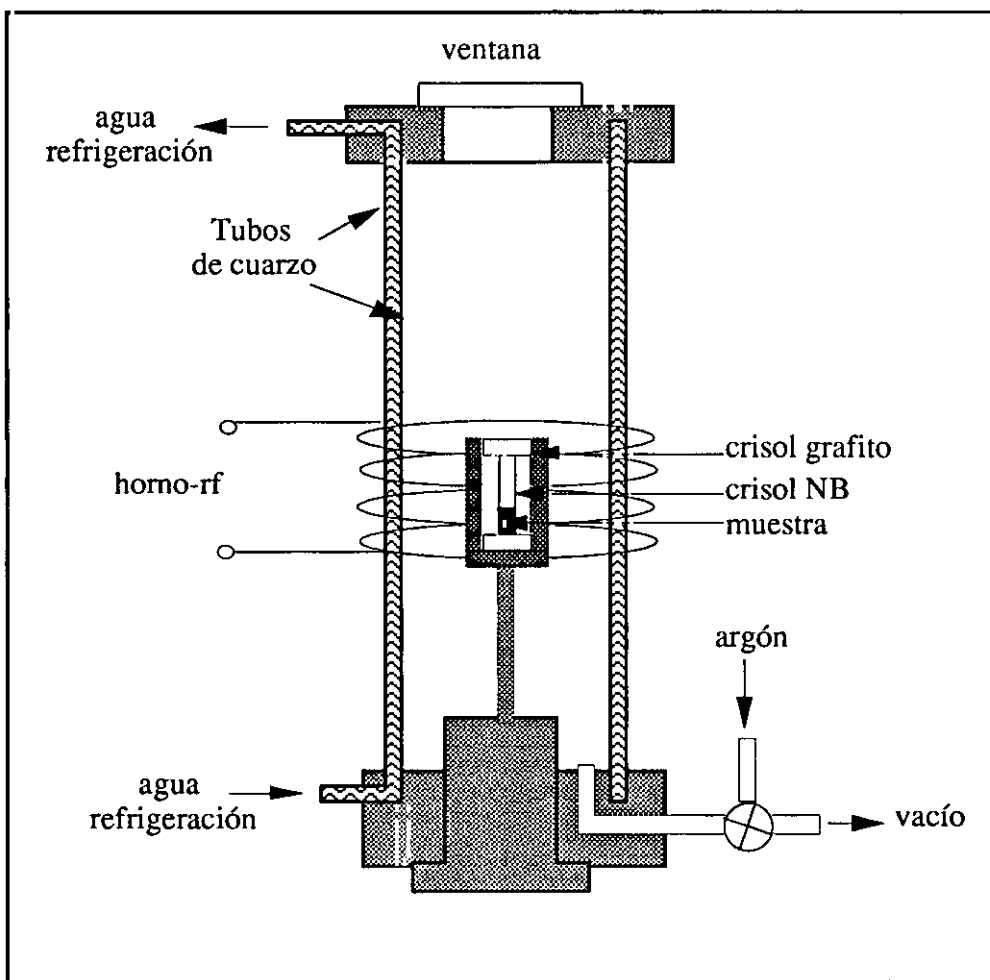


Figura 2.1: Esquema del horno de inducción.

Enfriamiento ultrarrápido.

La pastilla de aleación se introduce en un tubo de cuarzo, en cuya base inferior hay un orificio de algunas décimas de milímetro de diámetro. En el interior del crisol la pastilla se mantiene a una presión de Ar de 30 mbar y se calienta por medio del horno de inducción hasta alcanzar la temperatura de fusión de la aleación, entre 1100 y 1300 °C. Cuando la pastilla ha alcanzado dicha temperatura, se aplica una sobrepresión de argón de 500 mbar, que produce la salida del líquido por el orificio del tubo de cuarzo, proyectándose, con una inclinación fija respecto a la vertical, sobre la rueda de cobre. El líquido, al entrar en contacto con la rueda, se enfría en décimas de milisegundo hasta que alcanza, ya solidificado en forma de cinta, la temperatura ambiente (fig. 2.2).

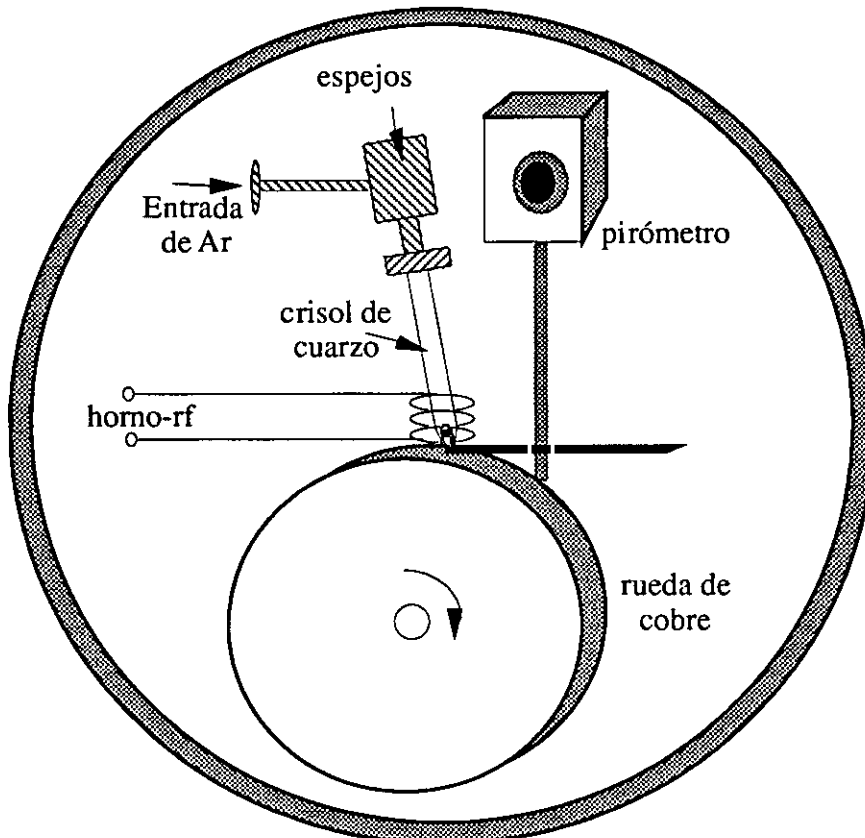


Figura 2.2: Esquema del proceso de enfriamiento ultrarrápido.

La rueda de cobre tiene un diámetro exterior de 26 cm y una anchura de 2 cm, y durante el proceso de fabricación de las muestras se ha hecho girar a la velocidad de 2700 rpm, dando lugar a una velocidad lineal en la superficie de la rueda de 36.75 m/s. Además, se fijó una distancia de 0.5 mm desde la base del crisol hasta la superficie metálica. Las experiencias realizadas han mostrado que el grado de pulido de la superficie de la rueda tiene gran influencia en la homogeneidad de la superficie del material que estuvo en contacto con ella durante la solidificación. La temperatura de expulsión de la aleación es controlada por medio del pirómetro, el cual es enfocado hacia la pastilla mediante un sistema óptico de espejos.

2.1.2.-Tratamientos Térmicos

Los materiales obtenidos en estado amorfo son sometidos a tratamientos isotérmicos durante una hora, con el fin conseguir diferentes etapas del proceso de cristalización. Las muestras tratadas presentan tanto distintas fracciones de fase cristalizadas, como diferentes fases cristalinas.

En la figura 2.3, puede verse un esquema del montaje experimental utilizado. Se ha utilizado un horno tubular (1) para un rango de temperatura comprendido desde la ambiente hasta 750 °C. La muestra se introduce en el horno en el interior de un tubo de cuarzo (2), en atmósfera controlada y la temperatura se registra por medio de un termopar (3) colocado cercano a la muestra. El tubo de cuarzo está sellado por uno de sus extremos y por el otro tiene un cierre de vacío tipo Leybold. La tapa posee tres orificios, dos son para los tubos de entrada (4) y salida de gases(5) y el otro para la entrada de un termopar de Cromel-Alumel tipo K. Se han realizado tratamientos en atmósfera de argón , hidrógeno y en vacío.

Tratamientos en argón

Para estos tratamientos la entrada de gases se ha conectado a una línea en que la bala de Ar es pureza N-55 (5). Antes de introducir el tubo de cuarzo en el horno, se deja fluir argón durante aproximadamente 15 min a una presión de 0.75 bar. Durante el recocido la presión de Ar se mantiene a 0.25 bar.

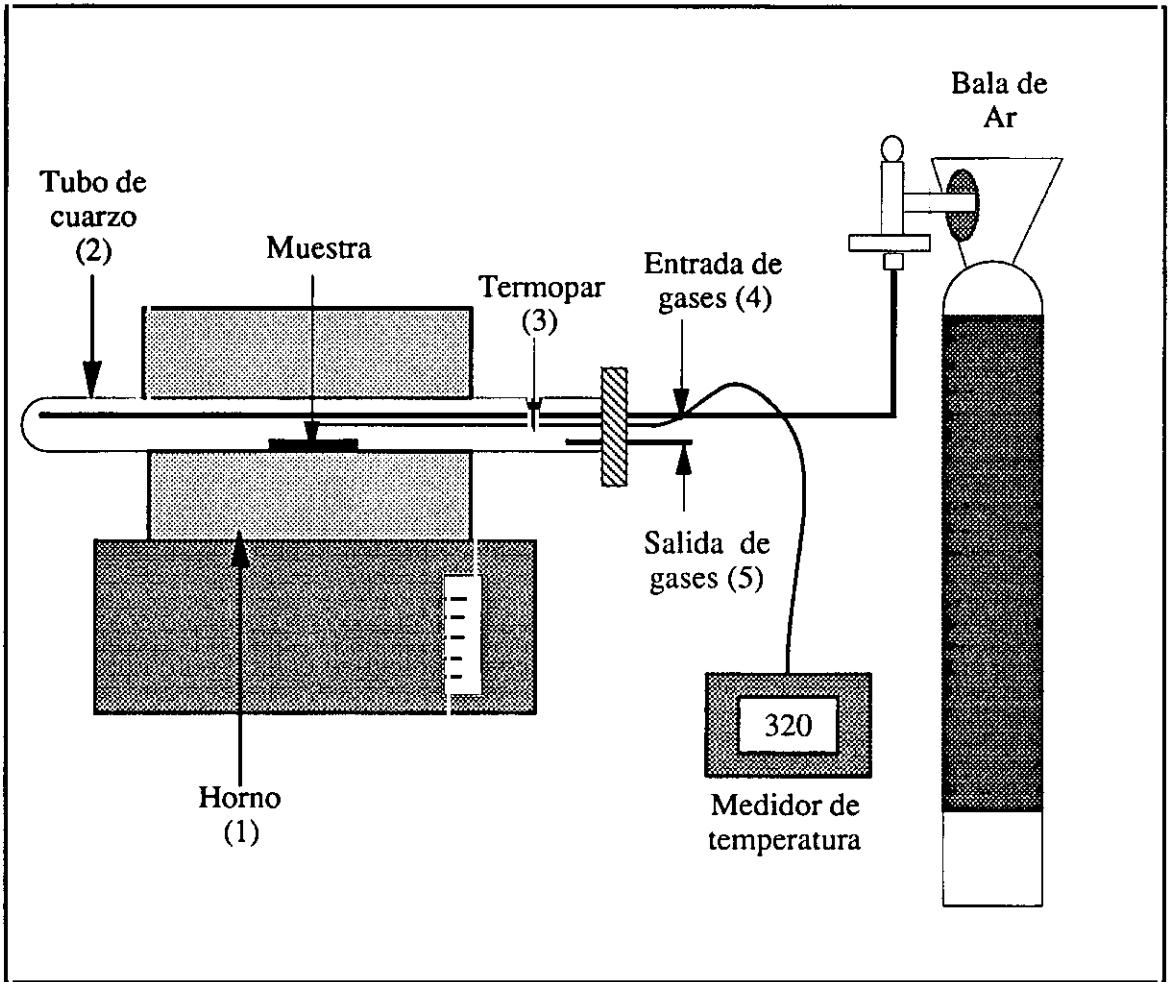


Figura 2.3: Esquema de la instalación de tratamientos térmicos

Tratamientos en hidrógeno

En este caso es necesario tomar todas las precauciones para que el circuito de gases no tenga fugas. Especial cuidado, se tuvo con el sellado del termopar. La salida de gases del tubo se continúa hasta el exterior del edificio.

Tratamientos en vacío

Las muestras se sellan en el interior de ampollas de cuarzo, en las que se obtiene un vacío de 10^{-6} mmHg. Dicha operación ha sido realizada en el taller de vidrios del

Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC.

En la Fig. 2.4 (a) se ha representado la variación de la temperatura del horno durante un tratamiento térmico a 560 °C. La temperatura del recocido se alcanza aproximadamente en 10 min y se mantiene con una estabilidad de ± 1 grado. Después del tratamiento la muestra se enfría (5 min) con agua.

El gradiente térmico, en el interior y a lo largo del horno, una vez se alcanzado la temperatura del recocido, puede visualizarse en la fig. 2.4 (b). La línea discontinua representa la temperatura en el centro del horno. En una longitud de 10 cm. esta temperatura se mantiene con una estabilidad de ± 3 °C.

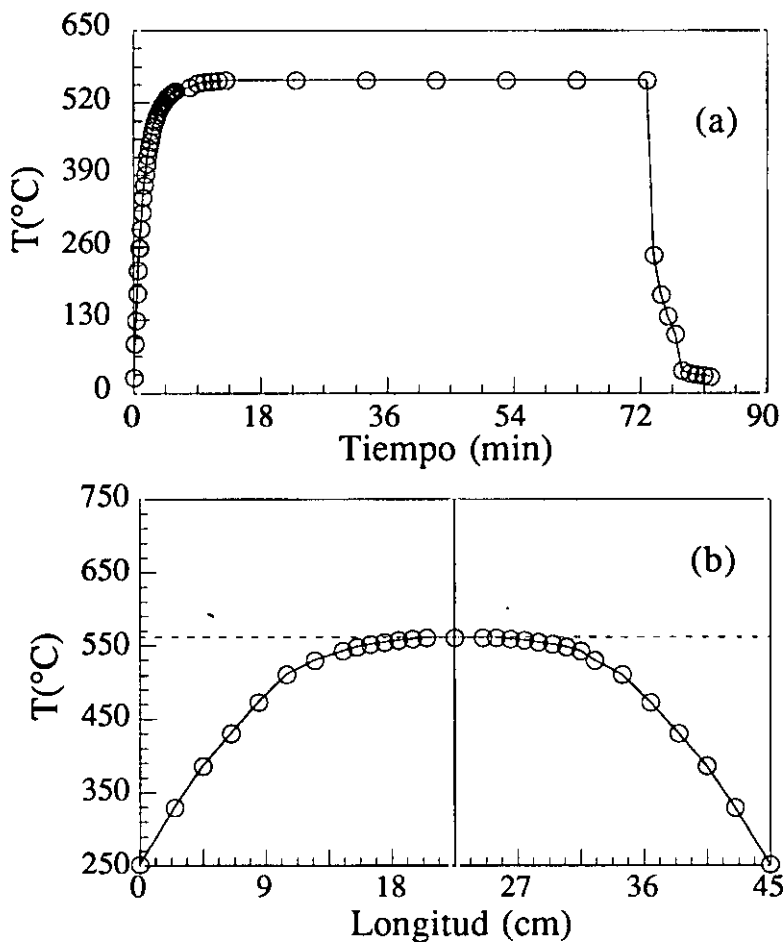


Figura 2.4: Variación de la temperatura en el centro del tubo durante un recocido isoterma a 560 °C (1h) (a). (b) Distribución de temperatura a lo largo del horno.

2.2 Técnicas de Caracterización Estructural

2.2.1.- Calorimetría diferencial de barrido.

Las técnicas de análisis calorimétrico pertenecen al campo de las medidas termofísicas donde el material se investiga a través del intercambio de energía térmica con el medio exterior. En general, la temperatura a la que se produce este proceso es intencionadamente programada y puede mantenerse constante (procesos isoterms) o hacerse variar de modo continuo en el tiempo (procesos no isoterms).

De las diferentes técnicas calorimétricas, las más utilizadas en el estudio de la cristalización y relajación de amorfos son el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La diferencia principal entre ambas técnicas radica en que el sistema DTA registra la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura de algún material inerte de referencia, cuando ambos son calentados por una única fuente de calor.

En el sistema DSC, utilizado en nuestros experimentos, mide la potencia calorífica que hay que suministrar, bien a la muestra en estudio, o bien a una muestra inerte de referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. Ambas muestras son calentadas por elementos calefactores independientes lo que hace posible mantener en todo momento los dos portamuestras a la misma temperatura. Todo el proceso se lleva a cabo en atmósfera de argón. El instrumento consta de dos portamuestras, uno para la muestra a estudiar y otro para la de referencia. El equipo consta de dos bucles de control. Uno de ellos controla la temperatura media de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia varíen a la velocidad programada. El otro bucle tiene la misión de asegurar que, si se produce una reacción endotérmica o

exotérmica en la muestra, lo que originaría una diferencia de temperatura, se modifique la potencia de entrada al elemento calefactor con el objetivo de anularla. Los experimentos se han realizado en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7. La velocidad de calentamiento puede variarse desde 0.1 hasta 100 °C/min, siendo el rango de temperatura desde 50 a 730 °C. Los termogramas se han obtenido a una velocidad de 20 °C/min, desde 300 hasta 700 °C, y el peso de material utilizado ha sido de 15 mg. Un esquema del sistema se puede ver en figura 2.5.

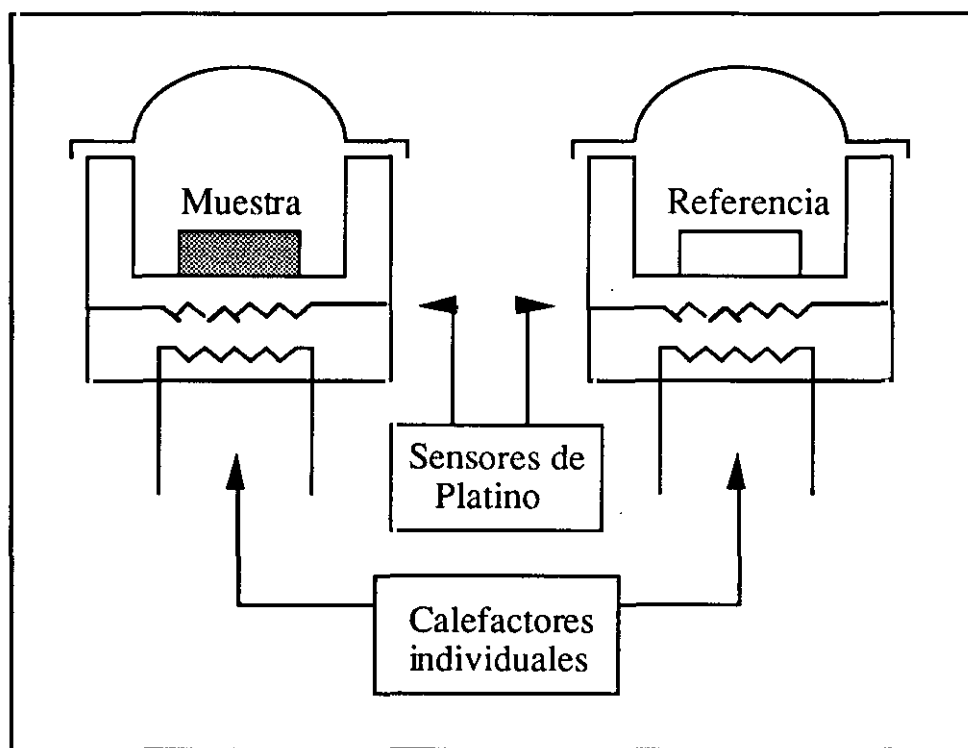


Figura 2.5: Esquema del sistema del calorímetro diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial es un método rápido y eficaz, para determinar si el proceso de cristalización de aleaciones amorfas tiene lugar en dos o más etapas activadas a distintas temperaturas. Nosotros, en particular, estamos interesados en obtener, partiendo del estado inicial amorfo, una estructura en la que coexistan fase amorfa y fase nanocristalina. Para ello, la primera condición es cristalizar parcialmente el material. Mediante la calorimetría diferencial se ha estudiado sistemáticamente, con el fin de optimizar las condiciones en las que pueda aparecer el estado nanocristalino, la dependencia de dichos procesos de cristalización con la

composición del material. Un parámetro relevante que es preciso controlar es la separación de las temperaturas de cristalización de los distintos procesos.

2.2.2 Difracción de Rayos X

Una propiedad fundamental de todas las ondas es que se difractan al encontrar un obstáculo, y este efecto es más pronunciado cuando el tamaño del obstáculo es comparable a la longitud de onda. Así, es posible explorar la estructura de los sólidos estudiando los diagramas de difracción de ondas que interaccionan con los átomos y que tienen una longitud de onda comparable con los espaciados atómicos (10^{-10} m).

Cuando sobre un sólido incide un haz de rayos X, se observan máximos en la intensidad difractada, para unas ciertas direcciones que satisfacen la ley de Bragg. Esta ley se puede expresar como

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde $d_{(hkl)}$ es el espaciado interplanar correspondiente a la familia de planos (hkl), θ es el ángulo que forma el haz incidente con dicha familia de planos, y λ es la longitud de onda de la radiación utilizada.

La difracción de rayos X es una de las técnicas que nos proporciona una información más completa de la estructura del material a estudiar. A partir de los difractogramas de rayos X podemos conocer si un compuesto es amorfo o cristalino, en este último caso nos permite conocer las fases cristalinas presentes, el tamaño de los granos cristalinos y los parámetros de red de la celda unidad.

Los difractogramas han sido realizados en un difractómetro de polvo, marca SIEMENS D-5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5418$ Å) y monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo fueron 40kV y 30mA.

Los estudios realizados han consistido en la determinación de carácter amorfo del material tal y cómo se obtuvo y para las muestras tratadas de :

- Fases cristalinas presentes
- Valor medio del tamaño de grano
- Parámetros de red

Determinación del tamaño medio de grano

La relación (2.1) se verifica cuando nos encontramos en las llamadas condiciones ideales de Bragg, es decir, cuando tratamos con un cristal perfecto, de tamaño mayor de 1000 Å, libre de tensiones y, además, la radiación que incide es monocromática. Pero generalmente estas condiciones no suelen ser las de trabajo. Una de las consecuencias de no trabajar bajo condiciones ideales es que se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción de Bragg.

El ensanchamiento de los picos de Bragg tiene varios orígenes, que los podemos resumir en dos:

- Ensanchamiento debido al instrumento de medida, como consecuencia de la divergencia del haz, tamaño de las lentes y ensanchamiento natural de la radiación incidente.
- Ensanchamiento debido a la naturaleza del material, fundamentalmente debido a tamaño del dominio de coherencia o del grano cristalino por debajo de 1000 Å

Ensanchamiento debido al instrumento

Podemos estimar el ensanchamiento del pico de difracción debido al equipo utilizado a partir de la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, $2(\Delta\theta)$ de una muestra patrón de K, con un tamaño de cristal superior a los 1000 Å y libre de tensiones internas. Restando este ensanchamiento en la muestra patrón del ensanchamiento experimental⁶⁴ obtenido para nuestra muestra, podemos obtener el debido al tamaño de grano de la muestra:

$$2(\Delta\theta)_{\text{muestra}} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{\text{exper.}}^2 - 2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}^2} \quad (2.2)$$

Efecto del tamaño de grano

El efecto del tamaño del dominio de coherencia o grano cristalino (en nuestro caso) se puede estudiar a partir de una ligera desviación de las condiciones ideales de Bragg. Como consecuencia del tamaño pequeño de los granos cristalinos, existirán, con mayor probabilidad, familias de planos que formarán ángulos con la radiación incidente, próximos al ángulo de Bragg correspondiente. La radiación reflejada por posiciones angulares cercanas a la posición exacta no se anula, dando lugar a un ensachamiento y a una disminución de la amplitud del pico de difracción. La anchura a mitad de altura del pico de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia. Esta expresión, conocida como fórmula de Scherrer⁶⁵, viene dada por

$$D = \frac{0.9\lambda}{2(\Delta\theta)\cos\theta_0} \quad (2.3)$$

donde $2(\Delta\theta)$ es la anchura a mitad de altura del máximo de difracción, y θ_0 es la posición angular del máximo de difracción.

Determinación del parámetro de red

Una de las aplicaciones de la difracción de rayos X es la determinación de los parámetros de red de las fases cristalinas del material estudiado. A partir de la posición de los máximos de difracción, y mediante la ley de Bragg (2.1), podemos conocer las distancias interplanares y, por lo tanto, los parámetros de red. En el

caso del sistema cúbico, la relación entre la distancia interplanar, d , para la familia de planos (hkl) y el parámetro de red, a , viene dado por

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

Una vez conocidos los ángulos experimentales a los que aparecen los máximos de difracción, se utilizó un programa iterativo de refinamiento de parámetros de red, AFFMA⁶⁶, para determinar dicho parámetro.

2.2.3.-Espectroscopía Mössbauer

Principios básicos

La espectroscopía Mössbauer se basa en la absorción resonante de radiación γ por núcleos atómicos. El efecto Mössbauer fue descubierto en 1957 por Rudolph Mössbauer⁶⁷, cuando realizaba experimentos para su tesis doctoral, y por este descubrimiento le fue otorgado el premio Nobel en 1961.

Los procesos de absorción resonante son ampliamente conocidos en espectroscopía atómica, en los que la radiación emitida por un átomo al desexcitarse puede ser absorbida por otro átomo de la misma especie.

La incertidumbre en energía, Γ , de un nivel energético dado, depende de la vida media del estado según el principio de incertidumbre de Heisenberg :

$$(\Delta E) = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.5)$$

Para el caso del núcleo de ^{57}Fe con un estado excitado de 14.4 KeV y con un tiempo de vida media $\tau = 1.43 \cdot 10^{-7}\text{s}$, Γ toma un valor de $5 \cdot 10^{-9}\text{eV}$, lo que equivale a una anchura relativa de

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Gamma}{E} = 3 \cdot 10^{-13} \quad (2.6)$$

En un proceso de emisión de radiación por un núcleo excitado, las leyes de conservación de la energía y de la cantidad de movimiento conducen a las siguientes expresiones.

$$E_\gamma = E_0 - E_r \quad (2.7)$$

Donde E_γ es la energía del fotón emitido, E_0 es la energía de la transición y E_r es la energía de retroceso del núcleo.

$$p_n = p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} \quad (2.8)$$

Donde p_n es momento de retroceso del núcleo y p_γ es momento del fotón.

Ya que las energías de retroceso del núcleo de masa M que se consideren son bastante pequeñas ($E_r \ll Mc^2$), podemos escribir:

$$E_r = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2.9)$$

La energía de retroceso calculada según (2.9) para la el ^{57}Fe , es de $1.95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. Un núcleo en estado fundamental absorbe radiación para pasar a un nivel excitado, si la energía del fotón es igual a:

$$E_\gamma = E_0 + E_r \quad (2.10)$$

Las líneas de absorción y emisión en una transición nuclear están separadas por una energía de $2E_r \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, valor que es del orden de 10^6 veces mayor que la anchura natural de línea Γ . Ambas transiciones no solapan en energías y como consecuencia los procesos de resonancia no pueden observarse (figura 2.6). En

cambio, en una transición atómica E_r es mucho menor que Γ permitiendo la resonancia.

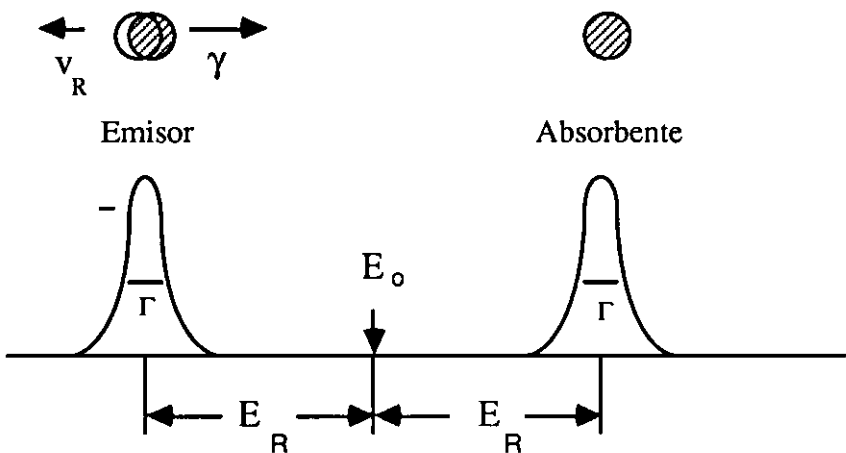


Figura 2.6: La absorción resonante no es posible cuando la energía de retroceso es mayor que la anchura de la línea del rayo γ

Los órdenes de magnitud de las energías que entran en juego en la resonancia nuclear y atómica pueden compararse en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Ordenes de magnitudes físicas que intervienen en las transiciones ópticas y nucleares.

	Transición Atómica	Transición Nuclear
E_0 (eV)	1	10^4
τ (s)	10^{-8}	10^{-7}
Γ (eV)	10^{-8}	10^{-9}
E_r (eV)	10^{-12}	10^{-3}

Este hecho parece indicar que la resonancia en transiciones nucleares, sólo podría ocurrir si de algún modo se compensase esta energía que separa ambas transiciones. Entre otras se utilizaban dos formas de intentar mejorar el solapamiento:

- Mediante el movimiento del emisor respecto al absorbente. Por efecto Doppler, si el núcleo emisor está en movimiento, la energía del fotón emitido se desplaza en primer orden de aproximación según:

$$E_{\gamma} = E_0 - E_r + E_D \quad (2.11)$$

dónde E_D , viene dada por

$$E_D = \frac{v}{c} E_{\gamma} \cos \alpha \quad (2.12)$$

siendo α el ángulo entre el momento del átomo emisor y el fotón emitido.

- Aumentando la temperatura del emisor y del absorbente. La agitación térmica provoca un ensanchamiento de ambas líneas. Es posible solapar ambas líneas aunque la efectividad del proceso disminuye. El ensanchamiento sólo puede dar lugar a una intersección pequeña entre ambas curvas.

R. Mössbauer en 1958, observó que la absorción resonante por núcleos atómicos aumentaba a bajas temperaturas. El extraño fenómeno parecía indicar que tanto la emisión como la absorción de radiación gamma, ocurría sin retroceso de los núcleos.

El modo como la energía de retroceso puede comunicarse a los núcleos, está determinado por el hecho, de que estos forman parte de un sólido. La energía de retroceso, proporcional al cuadrado de la energía del fotón según (2.9), puede comunicarse de distintos modos a los núcleos ligados. Veamos tres casos:

- Si $E_{\gamma} \gg 1 \text{ MeV}$. En este primer caso, la energía de retroceso es mayor que la energía necesaria para romper los enlaces atómicos y provoca que estos escapen de su posición en la red. Para un sólido la energía umbral de desplazamiento es del orden de 10-50 eV.
- Si $E_{\gamma} \approx 50 \text{ KeV} - 1 \text{ MeV}$, entonces la energía de retroceso es menor que la de ligadura pero mayor o similar a la energía característica de vibración de la red. La energía de retroceso comunica a los átomos de la red una energía de vibración adicional.

- Si $E_\gamma \approx 5-150 \text{ KeV}$, entonces $E_r \approx 10^{-3} \text{ eV}$. La energía de retroceso no puede comunicarse como energía de vibración de modo continuo, sino como múltiplo de una cantidad fundamental, los fonones. La cuantificación de la energía de vibración se visualiza para pequeñas energías. Así, una $E_r \approx 10^{-3} \text{ eV}$ es insuficiente para excitar un solo fonón de la red. La energía se transmite de modo despreciable a todo el sólido debido a su gran masa.

Factor f

El efecto Mössbauer fue interpretado como absorción resonante sin retroceso de los núcleos. Se define el factor f como la probabilidad de que un núcleo experimente transiciones sin retroceso.

Según el modelo de Einstein, existe una única frecuencia propia ω_E de vibración de los átomos. Estos se comportan como un oscilador armónico cuántico, con niveles energéticos separados $\hbar\omega_E$. Los sucesos en los que hay retroceso transmitirán una energía para excitar vibraciones atómicas, que puede escribirse como

$$E_r = (1 - f)\hbar\omega_E \quad (2.13)$$

$$f = 1 - \frac{E_r}{\hbar\omega_E} \quad (2.14)$$

Suponiendo que la energía cinética media por grado de libertad es la misma que para un gas ideal y que también es igual a la energía potencial media, podemos escribir la energía total.

$$E_T = k_B T = \frac{M \langle v^2 \rangle}{2} + \frac{M \langle x^2 \rangle \omega_E^2}{2} = M \omega_E^2 \langle x^2 \rangle \quad (2.15)$$

Donde $\langle x^2 \rangle$, es el valor cuadrático medio de la amplitud de vibración en la dirección de propagación de la radiación. La energía total de vibración está cuantizada según el modelo de Einstein

$$E_T = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E \quad (2.16)$$

Igualando (2.15) y (2.16) , para el nivel energético fundamental ($n=0$),

$$\omega_E = \frac{\hbar}{2M \langle x^2 \rangle} \quad (2.17)$$

La energía de retroceso del núcleo puede expresarse en función del momento del fotón incidente, k .

$$E_r = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (2.18)$$

Sustituyendo (2.17) y (2.18) en (2.19), la probabilidad de que un núcleo experimente transiciones libres de retroceso, vendrá dado por

$$f = 1 - k^2 \langle x^2 \rangle \quad (2.19)$$

Un tratamiento más exacto ⁶⁸ del problema llevaría a

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (2.20)$$

Para el ^{57}Fe , el factor f es igual 0.91 a temperatura ambiente. De la ecuación (2.20) podemos extraer la siguientes conclusiones

- El número de transiciones sin retroceso del núcleo depende de la energía del fotón ($E_\gamma \propto k^2$). El factor f , para altas energía ($E_\gamma > 150 \text{ KeV}$), se hace despreciable.

- La resonancia será mayor para pequeñas amplitudes de vibración $\langle x^2 \rangle$.
 - La resonancia es mayor a bajas temperaturas. Entendiendo por bajas temperaturas, las que están por debajo de las temperaturas de Einstein (o Debye). Para el Fe la temperatura de Debye es de 470 K.
 - La amplitud de vibración disminuye con la intensidad de los enlaces atómicos. Por esta razón el factor f aumenta cuando un material amorfo cristaliza.

Podemos resumir este apartado subrayando que es posible observar procesos de emisión y absorción de radiación gamma por los núcleos atómicos idénticos debido a que existen transiciones sin retroceso de los núcleos. La anchura de la línea energética es extremadamente fina y coincide con la anchura natural ($\Gamma = 10^{-9}$ eV). La resolución energética viene dada por la expresión (2.6) y es del orden de 10^{-13} , resolución tan alta nos permite resolver los desdoblamientos de los niveles energéticos que producen las interacciones hiperfinas.

Para un estudio más completo puede consultarse los libros escritos por U. Gonser⁶⁹ y de G.K. Wertheim⁷⁰.

Bases de la técnica de espectroscopía

El efecto Mössbauer es la base de la espectroscopía que lleva su nombre, y que permite estudiar la estructura hiperfina de los átomos en los sólidos. Las interacciones hiperfinas produce un desplazamiento y/o desdoblamiento de los niveles nucleares. Consideremos el siguiente caso: un núcleo, por ejemplo de ^{57}Fe , emite una única línea Mössbauer al desexcitarse desde su primer estado excitado. Si el núcleo absorbente tiene un entorno distinto al del núcleo emisor, como consecuencia de estas interacciones sus niveles nucleares estarán desdoblados o desplazados. La resonancia no se observará a menos que se consiga modificar la energía del fotón emitido. Esto se logra por el movimiento de la fuente emisora respecto al material absorbente, desplazando de esta forma la línea de emisión por efecto Doppler. La velocidad necesaria suele ser de pocos mms^{-1} . Así, variando

esta velocidad, se varía la energía de los fotones en un intervalo, lo que nos permite resolver la estructura hiperfina.

Interacciones hiperfinas

Los desdoblamientos hiperfinos aparecen de las interacciones entre los núcleos atómicos y los campos magnéticos y eléctricos que los perturban. Existen tres interacciones fundamentales.

- Interacción monopolar eléctrica: Desplazamiento Isomérico
- Interacción cuadrupolar eléctrica: Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico
- Interacción magnética: Desdoblamiento Zeeman

Desplazamiento Isomérico

La interacción monopolar eléctrica consiste en la interacción electrostática entre la distribución uniforme, no puntual, de la carga nuclear y los electrones con una cierta probabilidad de encontrarse en el núcleo. Esta interacción produce un desplazamiento energético tanto del nivel fundamental como del excitado (fig.2.), que viene dado por ⁷¹

$$\delta E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)| \langle r^2 \rangle \quad (2.21)$$

Siendo Ze la carga nuclear, $e|\Psi(0)|$ la densidad electrónica en el núcleo y $\langle r^2 \rangle$ el valor esperado del cuadrado del radio nuclear. El valor de $\langle r^2 \rangle$ es distinto en cada estado de excitación, por lo que el desplazamiento energético δE será diferente en cada estado nuclear. Por lo tanto en una transición nuclear entre el estado excitado (e) y el fundamental (f), el desplazamiento isomérico resultante será:

$$(\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\Psi(0)| [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f] \quad (2.22)$$

En un experimento Mössbauer, lo que se observa es el desplazamiento isomérico entre la fuente (F) y el absorbente (A). Suponiendo el núcleo como una esfera de carga uniforme y radio R , el desplazamiento en la línea de absorción puede expresarse como⁷¹

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left[|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2 \right] \quad (2.23)$$

donde $\Delta R/R$ es el cambio relativo en el radio entre el estado excitado y el fundamental, y el término entre corchetes representa la diferencia en la densidad total de electrones en la posición del núcleo, entre los isótopos de la fuente (F) y del absorbente (A). El radio nuclear del ^{57}Fe en el estado excitado es más pequeño que en el estado fundamental, por lo que ΔR es negativo.

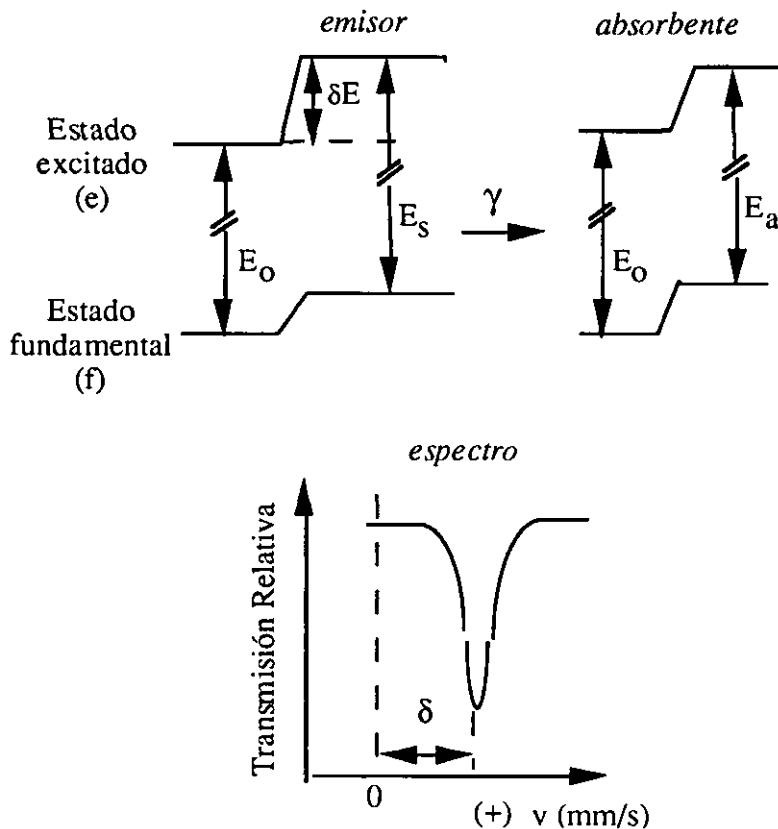


Figura 2.7: Desplazamiento de los niveles nucleares debido a la interacción monopolar eléctrica y espectro Mössbauer.

Los electrones s son los únicos que tienen cierta probabilidad de penetrar en el núcleo. El desplazamiento isomérico es sensible al estado de los electrones s de las capas de valencia y a la contribución de estos a los enlaces químicos. Además, los electrones internos de las capas d y p, debido a un efecto de apantallamiento sobre los electrones s pueden también modificar δ . El espectro Mössbauer consiste en una línea de resonancia desplazada respecto al cero de velocidades (figura 2.7).

Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico

La interacción cuadrupolar eléctrica consiste en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo, eQ , y el gradiente del campo eléctrico en la posición que este ocupa. Esta interacción produce un desdoblamiento en la línea de absorción que es proporcional a la intensidad y a la ausencia de simetría del campo eléctrico cristalino. Nos informa de la simetría del entorno del átomo resonante. Si el átomo resonante se encuentra en un entorno de cargas con simetría cúbica, el desdoblamiento cuadrupolar, E_Q , será cero.

El momento cuadrupolar eléctrico del núcleo proviene de su falta de esfericidad y es distinto de cero, si el spin es superior a 1/2.

El gradiente de un campo eléctrico E , que deriva de un potencial según $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, es un tensor que puede ser diagonalizado tomando un sistema de coordenadas adecuado, escogido de forma que $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$. V_{zz} es la componente principal del tensor gradiente. Las distintas componentes son:

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, V_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (2.24)$$

La interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente del campo eléctrico da lugar al desdoblamiento de los niveles nucleares en subniveles con energías⁷¹

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

donde $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, $0 \leq \eta \leq 1$, es el parámetro de asimetría

Para el ^{57}Fe el efecto de la interacción cuadrupolar se muestra en la figura 2. El estado fundamental no se desdobla debido a que, como hemos señalado anteriormente, para estados nucleares con $I \leq 1/2$ Q es cero. El estado excitado $I=3/2$ se desdobla en dos sus niveles degenerados. Para el caso en el que el gradiente del campo eléctrico presente simetría axial ($\eta=0$), la energía de dichos niveles vendrá dada por

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4} \text{ para } I = \frac{3}{2}, m_I = \pm \frac{3}{2} \quad (2.26)$$

$$E_Q = -\frac{eQV_{zz}}{4} \text{ para } I = \frac{3}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2}$$

En el espectro Mössbauer, se observarán dos líneas resonantes correspondientes a los dos transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$. Es lo que se llama el doblete cuadrupolar, siendo $\Delta E_Q = eQV_{zz}/2$, la distancia entre ambas líneas.

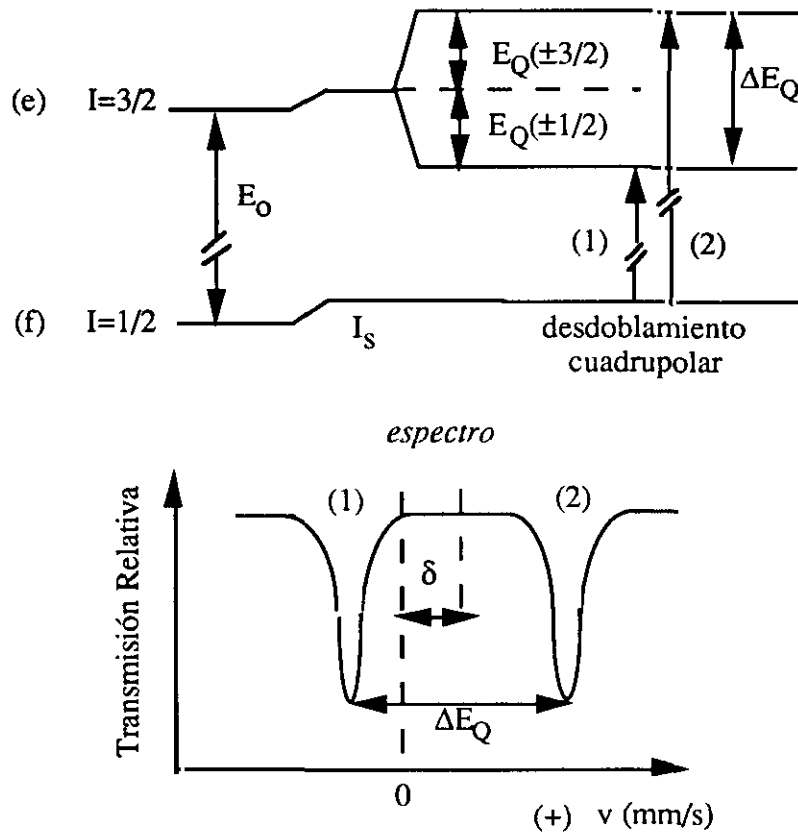


Figura 2.8: Desdoblamiento de los niveles nucleares debido a la interacción cuadrupolar eléctrica y espectro Mössbauer,

Desdoblamiento Zeeman

Todo núcleo con un espín superior a cero, $I > 0$, posee un momento dipolar magnético no nulo, μ . Este interactúa con los campos magnéticos existentes en la posición del núcleo. Como consecuencia se produce el desdoblamiento Zeeman de los niveles fundamental y excitado

El hamiltoniano de la interacción es

$$H_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (2.27)$$

donde μ_n es el magnetón nuclear, \vec{I} el espín nuclear y \vec{H} es el campo magnético en la posición del núcleo.

Esta interacción desdobra el estado nuclear de espín $I > 0$ en $(2I+1)$ subniveles no degenerados con energías dadas por los autovalores

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g \mu_n H m_I \quad (2.28)$$

$$m_I = I, I-1, \dots, -I$$

donde g es el factor nuclear de Landé.

El efecto Zeeman en el ^{57}Fe , desdobra el estado fundamental $I=1/2$ en dos subniveles, mientras que el excitado $I=3/2$ en cuatro. Las transiciones permitidas siguen las reglas de selección para transiciones magnéticas nucleares, $\Delta I=1$, $\Delta m_I=0, \pm 1$. Se observan seis transiciones permitidas que se visualizan en el sextete del espectro (fig. 2.9).

El campo magnético en el núcleo procede de distintas contribuciones⁷¹

- *Término de contacto de Fermi, H_C .* Es el campo magnético producido por la densidad de espín electrónico en el núcleo.

$$H_C = \frac{-16\pi}{3} \mu_B \sum_i (s_i \uparrow - s_i \downarrow) \quad (2.29)$$

donde $s \uparrow$ y $s \downarrow$ son las densidades de espín para arriba y para abajo, respectivamente, de los electrones en el núcleo y μ_B es el magnetón de Bohr. Este término puede ser distinto de cero, aunque los átomos presenten las capas s llenas. Los metales de transición poseen capas incompletas $3d$. La interacción de canje entre la capa $3d$ polarizada con $s \uparrow$, y los electrones s con $s \uparrow$ es atractiva mientras que es repulsiva con los electrones s con $s \downarrow$. Esta interacción introduce una polarización neta de espín de los electrones s en el núcleo, y por lo tanto un campo magnético de contacto de Fermi no nulo.

- *Término orbital, H_L .* Es el campo magnético producido en el núcleo debido al movimiento orbital de los electrones. Si L_i es el momento orbital del electrón i :

$$H_L = -2\mu_B \sum_i \frac{L_i}{r_i^3} \quad (2.30)$$

- **Término dipolar, H_D .** Es el campo magnético debido a la interacción magnética dipolar de los momentos magnéticos de spin de los electrones fuera del núcleo. Viene dado por la expresión.

$$H_D = -2\mu_B \sum_i \left[3 \frac{r_i(r_i s_i)}{r_i^5} - \frac{s_i}{r_i^3} \right] \quad (2.31)$$

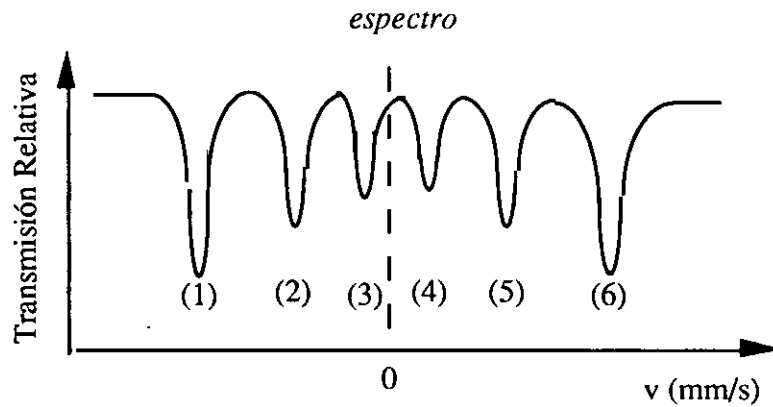
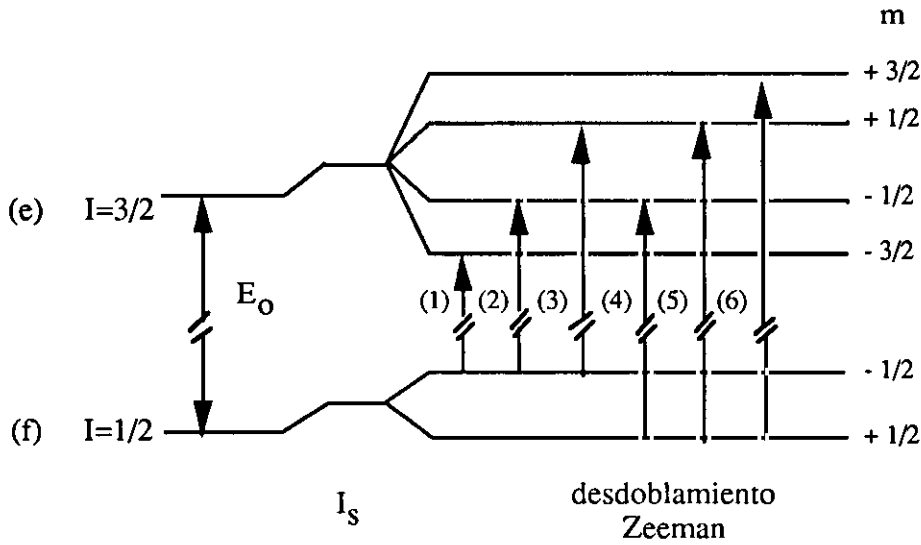


Figura 2.9: Desdoblamiento de los niveles nucleares debido a la interacción magnética y espectro Mössbauer.

Las transiciones Zeeman presentan además, una dependencia angular: Las intensidades de las seis líneas son función del ángulo, θ , que forma la dirección del campo magnético en el núcleo y la dirección de propagación de la radiación gamma. En la tabla 2.2 se resume dicha dependencia angular.

Tabla 2.2. Dependencia angular de las transiciones permitidas en el desdoblamiento Zeeman

Transición	Δm	líneas	Dependencia angular
$1/2 \rightarrow \pm 1/2$	± 1	1, 6	$3/4 (1+\cos^2\theta)$
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	2, 5	$\sin^2\theta$
$\mp 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	∓ 1	3, 4	$1/4(1+\cos^2\theta)$

En el caso de incidencia de la radiación normal al plano del absorbente, las intensidades relativas de las líneas pueden tomar los valores extremos representados en la tabla 2.3, indicando la existencia de orientaciones preferenciales del campo magnético hiperfino.

Tabla 2.3. Intensidades relativas de las transiciones permitidas en el desdoblamiento Zeeman, en el caso de incidencia normal de la radiación γ .

Intensidad relativa	Textura
3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3	Distribución al azar
3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3	perpendicular al plano muestra
3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3	contenida en el plano muestra

Montaje experimental

El montaje utilizado es de la casa Halder Elektronik GmbH. Cinco son los componentes básicos para la realización de un espectro Mössbauer y pueden verse en el esquema de la fig. 2.10:

- Fuente radiactiva
- Transductor

- Absorbente
- Detector
- Sistema electrónico de almacenamiento de datos

Fuente Radiactiva

La fuente utilizada es la de ^{57}Co en matriz de Rh, sus niveles nucleares no se hallan desdoblados, obteniéndose una única línea de emisión. El ^{57}Co pasa a ^{57}Fe excitado mediante un proceso de captura electrónica. El ^{57}Fe se desexcita, emitiendo entre otras, la línea de 14.4 KeV, que separa el primer estado excitado ($I=3/2$) del fundamental ($I=1/2$). Esta línea energética es la utilizada en la espectroscopía.

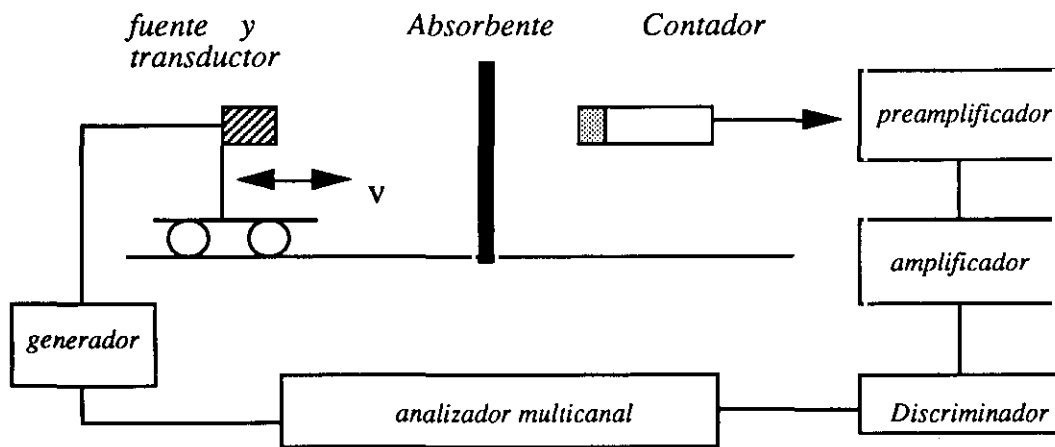


Figura 2.10: Esquema del montaje experimental del espectrómetro Mössbauer.

Transductor

Comunica el movimiento a la fuente, que modifica la energía de los fotones emitidos. El movimiento de la fuente se consigue mediante un transductor electromagnético, el cual mueve la fuente con aceleración de módulo constante,

según una onda triangular. En cada periodo se barre dos veces todo el rango de velocidades.

En la ecuación 2.32, puede verse como la energía de los fotones es incrementada en primer orden de aproximación por efecto Doppler, y cual es el intervalo de energías, centrado en 14.4 KeV, usado generalmente en los experimentos.

$$E_{\gamma} = E_0 \pm E_0 \frac{v}{c} \quad (2.32)$$

$$\Delta v_{\max} = 10 \text{ mms}^{-1} \Rightarrow E_{\gamma} = (14400 \pm 5 \cdot 10^{-7}) \text{ eV}$$

Absorbente

El material objeto de estudio se monta con grasa de vacío sobre Maylar, plástico transparente a la radiación. El absorbente se coloca perpendicular al haz de radiación. En nuestro caso el material tiene forma de cinta de aproximadamente 20 μm de espesor.

Detector

La detección de la intensidad transmitida se mide mediante un contador proporcional de Xe, que trabaja a la tensión de 2 kV

Sistema electrónico de almacenamiento de datos:

Consta de los siguientes elementos:

- *Preamplificador.* La señal eléctrica a la salida del detector es muy pequeña. El preamplificador, tiene la misión de adaptar las impedancias entre el detector y el amplificador, para que la señal procedente del detector no se atenúe.
- *Amplificador.*
- *Discriminador en energías.* Por medio de unas ventanas electrónicas, que discriminan los pulsos eléctricos según su amplitud, se seleccionan del espectro total de la fuente, los fotones con energías en torno a 14.4 keV. Esta

discriminación no es la causante de la resolución característica de la espectroscopía Mössbauer.

- *Convertidor analógico-digital.* Transforma los pulsos analógicos en pulsos digitales TTL.
- *Analizador multicanal.* Está sincronizado con el movimiento del transductor. Su funcionamiento puede explicarse del siguiente modo. En un cierto tiempo t_1 la fuente radiactiva adquiere una velocidad v_1 , la energía transmitida durante t_1 va a un determinado canal del analizador. Seguidamente, durante un intervalo de tiempo, t_2 , la velocidad aumenta hasta v_2 , y lo transmitido durante t_2 irá al siguiente canal del analizador. En un periodo del movimiento del transductor se recorrerán los 512 canales del multicanal. En la pantalla del multicanal aparecerá el espectro por duplicado, ya que en un periodo del movimiento del multicanal, se barre dos veces el mismo intervalo de energías.

Análisis de datos

Del analizador multicanal se transmiten los datos experimentales del espectro, es decir, el número de cuentas recogidas en cada canal, a un ordenador donde se procederá al tratamiento de los datos.

Los espectros obtenidos se analizan mediante ajustes teóricos que permiten calcular los parámetros hiperfinos (desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y Zeeman). En general, un espectro experimental será la suma de diferentes subespectros correspondientes a distintas fases cristalinas o a sitios no equivalentes de los átomos resonantes de Fe. Además, el espectro puede estar constituido por fases correspondientes a átomos de Fe estructuralmente desordenados (materiales amorfos ferromagnéticos); en ellos los átomos resonantes se encuentran en un gran número de posiciones no equivalentes. En este caso es necesario utilizar distribuciones de valores de los parámetros hiperfinos.

Los datos experimentales han sido ajustados mediante el programa NORMOS, en sus dos versiones: DIST y SITE. El programa NORMOS fue desarrollado por

Brand y sus colaboradores⁷² basándose en el modelo desarrollado por Billiard y Chamberod⁷³.

Un espectro simple de un núcleo de Fe está formado por seis líneas lorentzianas y tiene la expresión⁷³:

$$f(\nu) = \sum_{i=1}^6 \frac{I_i}{1 + \left[\frac{\nu - \alpha_i H \pm \Delta + \delta}{\Gamma} \right]^2} \quad (2.33)$$

donde:

- I_i son las intensidades de las líneas iguales dos a dos, y cumplen las relaciones representadas en la tabla 2.2.
- Δ es el desplazamiento cuadrupolar, el signo positivo se refiere a las líneas $i=1$ e $i=6$ y signo negativo al resto de las líneas.
- δ es el desplazamiento isomérico.
- H es el campo hiperfino, y α_i son las constantes del desdoblamiento magnético:

$$\alpha_6 = -\alpha_1 = 16147 \cdot 10^{-6} \text{ mms}^{-1} / \text{kOe}$$

$$\alpha_5 = -\alpha_2 = 9344 \cdot 10^{-6} \text{ mms}^{-1} / \text{kOe}$$

$$\alpha_4 = -\alpha_3 = 2\alpha_5 - \alpha_6$$

Los espectros experimentales compuestos de un número discreto de subespectros descritos según la ecuación (2.33), se han analizado utilizando la versión para materiales cristalinos SITE.

Los espectros Mössbauer de los materiales amorfos aparecen como líneas anchas (unas cinco veces la anchura natural del Fe), debido a una continua o casi continua distribución de los parámetros hiperfinos. Se han utilizado muchos métodos para evaluar la función distribución $P(H)$, (en el caso que sea H la variable hiperfina). Entre otros podemos mencionar a Varret y col.⁷⁴ (1971), Window⁷⁵ (1971), Hesse y Rübartsch⁷⁶ (1974). El programa DIST, utilizado para el estudio de este tipo de materiales, fue desarrollado por Brand y está basado en el método propuesto

por Billard y Chamberod desarrollado para el estudio de los espectros asimétricos de Fe-Ni policristalino en la región Invar⁷⁷.

Las asimetrías en las intensidades de las líneas (dejan de ser iguales dos a dos) se observan en los espectros de los materiales amorfos. Si llamamos Γ_i al área de las líneas de absorción las asimetrías que normalmente aparecen son

$$\Gamma_1 > \Gamma_6, \Gamma_2 < \Gamma_5, \Gamma_3 < \Gamma_4 \quad \text{ó} \quad (2.34)$$

$$\Gamma_1 < \Gamma_6, \Gamma_2 > \Gamma_5, \Gamma_3 > \Gamma_4$$

$$\Gamma_1 > \Gamma_6, \Gamma_2 > \Gamma_5, \Gamma_3 > \Gamma_4 \quad \text{ó} \quad (2.35)$$

$$\Gamma_1 < \Gamma_6, \Gamma_2 < \Gamma_5, \Gamma_3 < \Gamma_4$$

La más usual, descrita en la relación (2.34), corresponde a un efecto fuerte de correlación entre el efecto cuadrupolar y el campo magnético creado por los átomos vecinos. Las asimetrías descritas en la expresión (2.35) son debidas a una correlación entre los cambios locales del desplazamiento isomérico, y cambios en el campo magnético hiperfino simétrico.

En la base de los programas de ajuste utilizados, se encuentran los dos siguientes conceptos redefinidos por Billard y Chamberod para aleaciones desordenadas de Fe-Ni⁷⁷:

- *Desplazamiento cuadrupolar.* Como consecuencia de la distribución al azar de los átomos de Fe y Ni en el material, el entorno de un núcleo dado de Fe no será cúbico, apareciendo un gradiente de campo eléctrico. Este hecho se tiene en consideración definiendo un factor de estructura $S(p)$ bajo la hipótesis de parámetro de asimetría $\eta=0$.

$$S = \sum_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) \quad (2.36)$$

donde la suma se extiende a los vecinos más cercanos de un átomo central de Fe dado, y θ_i es el ángulo formado por el eje del cuadrupolo y la dirección del momento magnético local.

El desplazamiento cuadrupolar de las líneas de absorción Zeeman queda definido en términos de este parámetro adimensional como: $\Delta = \omega S$, donde ω es una constante que debe ser ajustada.

- *Campo efectivo.* La evaluación exacta del campo efectivo, H , requiere el conocimiento de los campos de contacto de Fermi, orbital y dipolar descritos con anterioridad. Otro camino es hacer la suposición de que H está constituida por dos contribuciones de igual dirección.

$$H = H_0 + H' \quad (2.37)$$

siendo H' la contribución al campo efectivo que depende del entorno local del átomo resonante y H_0 incluye el resto. El campo H' depende del número de Fe vecinos más próximos, p , y de su colocación espacial.

$$H' = h_{1p}(p - \langle p \rangle) + h_{2p}S(p) \quad (2.38)$$

donde

$\langle p \rangle$ es el valor medio de vecinos más próximos, p .

h_{2p} es el campo magnético dipolar correlacionado al desplazamiento cuadrupolar, ya que ambos son proporcionales al factor de estructura $S(p)$.

h_{1p} es el campo magnético simétrico correlacionado a los cambios en el desplazamiento isomérico local I_p .

En el espectro Mössbauer de una muestra amorfa se puede describir, partiendo del espectro simple del Fe y teniendo en cuenta lo expuesto arriba

$$f(v) = \sum_{i=1}^6 I_i \sum_{p=1}^{12} P(p) \sum_{S(p)} \frac{Q[p, S(p)]}{1 + \left[\frac{v - v_{i,p}[S(p)]}{\Gamma} \right]^2} \quad (2.39)$$

Donde $V_{i,p}[S(p)]$ viene dado por:

$$v_{i,p}[S(p)] = \alpha_i [H_o + h_{1p}(p - \langle p \rangle) + h_{2p}S(p)] \quad (2.40)$$

$$\pm \omega S(p) + I_o + I_p(p - \langle p \rangle)$$

En la ecuación (2.39) la suma se realiza primero en el factor de estructura $S(p)$, definido para cada número de vecinos p y pesados a través del factor $Q[p, S(p)]$ (o la probabilidad de que para un p dado el factor de estructura sea $S(p)$). En segundo lugar se suma al número de vecinos más próximos p , con el factor de peso $P(p)$ (o función de la distribución de vecinos). Y por último la suma se realiza al número de líneas, i . La ecuación (2.39) es muy complicada y necesita cálculo numérico para ser resuelta. Hemos utilizado la versión DISTRI de los programas desarrollados por Brand.

2.3. Técnicas de Caracterización Magnética

2.3.1.- Medida de ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

La medida de ciclos de histéresis sirve para caracterizar de un modo eficaz para estudiar las propiedades magnéticas/técnicas de los materiales ferromagnéticos. El sistema utilizado ha sido desarrollado en el Instituto de Magnetismo Aplicado, especialmente para la medida de materiales magnéticos blandos⁷⁸. Los ciclos se obtienen en régimen cuasiestático (20 mHz o menor). El error en la medida del campo coercitivo no sobrepasa ± 0.05 A/m. El dispositivo está libre de ruidos de 50 Hz y la deriva del flúxmetro es corregida automáticamente desde el programa, suponiendo un ritmo constante de deriva. El Software desarrollado permite la medida y visualización inmediata de los ciclos M-H. El equipo se ha calibrado usando un hilo patrón de Ni. El esquema de la instalación se muestra en la figura 2.# y consta básicamente de:

- una fuente de alimentación bipolar
- convertidor análogo-digital y digital-analógico
- solenoide primario
- sistema detector de la señal
- un ordenador compatible

Fuente de alimentación bipolar

El solenoide primario se alimenta mediante una fuente Kepco bipolar. La corriente de salida de la fuente (0 ± 4 A), es proporcional al voltaje de entrada, proporcionado por el ordenador vía el convertidor digital-analógico, con una ganancia en el conjunto de 0.4 A/V.

Convertidor digital-analógico (D/A)

Un convertidor D/A, de 12 bits controla la señal de voltaje que recibe la fuente Kepco. Puede trabajar en dos rangos: El rango mayor es de $\pm 10\text{V}$ y es utilizado en las medidas que requieren campos magnéticos altos (imaneación de saturación). El rango menor de $\pm 2.5\text{ V}$, se emplea para medidas en campo pequeño, en las que se necesite una mayor resolución (determinación del campo coercitivo).

Solenoides primarios

Se dispone de varios carretes que permiten crear campos magnéticos de distinta magnitud: campos magnéticos pequeños (50 A/m / A) y grandes (14 kA/m o 48 kA/m / A).

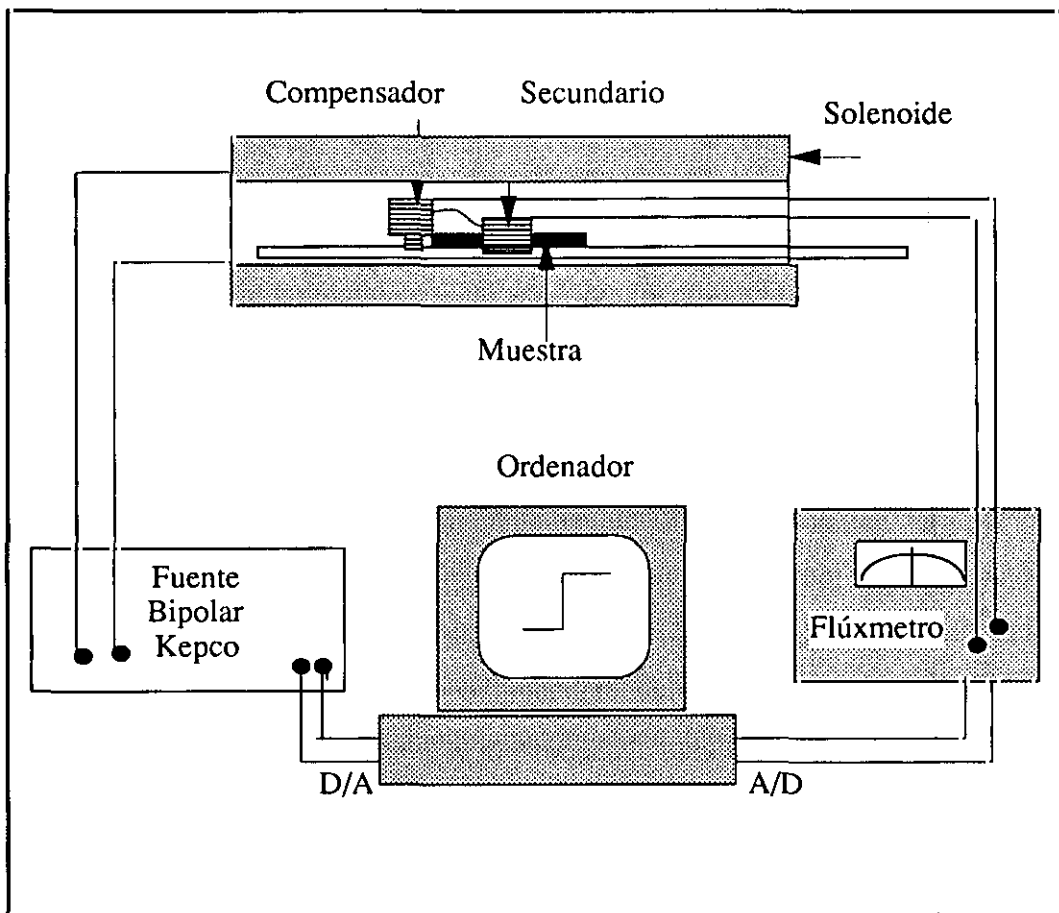


Figura.2.11: Instalación para la medida de ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

Sistema detector de la señal

Consiste en un carrete secundario conectado en serie-oposición a otro compensador de tal modo que el voltaje creado por la variación del campo magnético en ausencia de muestra es nulo. El cambio de flujo magnético en la muestra, produce un voltaje en las bobinas que es integrado por medio de un flúxmetro. La señal analógica de salida del flúxmetro se digitaliza mediante el convertidor analógico-digital (A/D) de 12 bits con rango de voltaje de entrada de ± 1 V.

Ordenador compatible

A través de un programa desarrollado en el laboratorio, el ordenador controla los convertidores D/A y A/D, y realiza la medida. El programa desarrollado está dividido en tres secciones: la primera permite la visualización de ciclos de histéresis usando datos antiguos. La segunda, es la opción de medida de ciclos en campo pequeño o grande, y de su posterior visualización. Finalmente, la tercera posibilidad, la calibración del equipo, introduce una constante de calibración a partir de la medida de la imanación de saturación para una muestra patrón.

2.3.2. Medida de ciclos a altas temperaturas

La evolución de las propiedades magnéticas con la temperatura tiene especial interés en materiales multifásicos. El cambio de la naturaleza magnética en unas de las fases, afecta drásticamente al comportamiento magnético de todo el sistema. En los materiales magnéticos nanocristalinos es interesante el estudio de dichas propiedades, en las proximidades y por encima de la temperatura de Curie de la fase intergranular amorfa.

Para medir ciclos de histéresis con la temperatura se ha utilizado el horno de los tratamientos térmicos descrito en el apartado 2.1.1 y parte de la instalación de ciclos a temperatura ambiente. El campo magnético al que se somete la muestra se crea mediante unos carretes Helmholtz (3060 A/m por A), colocados rodeando al horno tubular. El secundario de 800 vueltas de aluminio anonizado, está colocado sobre

una chapa metálica no magnética fijada a la tapa de cierre del tubo de cuarzo. Además, esta tapa, como en el caso de los tratamientos térmicos, contiene los orificios para el termopar y la entrada y salida de gases. Las conexiones eléctricas del secundario se hacen pasar hacia el exterior del horno, por el tubo de salida de gases. El carrete compensador unido en serie con el secundario está situado en el exterior del horno.

2.3.3.-Balanza magnética

Este dispositivo de medida se ha utilizado para estudiar la dependencia de la imanación de saturación con la temperatura, para temperaturas superiores a temperatura ambiente. Dicha técnica complementa, la medida de los ciclos de histéresis a altas temperaturas, realizados con el dispositivo descrito en el apartado anterior, ya que debido al endurecimiento magnético observado en los materiales estudiados, es necesario aplicar campos magnéticos más altos de los disponibles en dicho sistema experimental para lograr saturar el material .

Este susceptómetro está basado en la medida de la fuerza que actúa sobre un momento magnético cuando está colocado en un campo magnético no uniforme. El susceptómetro utiliza un montaje mecánico de tipo péndulo para determinar la fuerza que se ejerce sobre la muestra y se basa en un principio de cero. El campo es creado por un electroimán, hasta un campo máximo de 1.5 T, y la sensibilidad es del orden de 10^{-5} emu. El susceptómetro está dotado de un horno que nos permite alcanzar temperaturas de hasta 725 °C. La calibración del campo magnético en la posición de la muestra se realiza con una muestra ferromagnética de campo coercitivo conocido.

La muestra se coloca al final de una varilla rígida y es sometida a un campo magnético H no uniforme en la dirección x . El gradiente del campo es perpendicular al eje de la varilla de forma que sobre la muestra se ejerce una fuerza horizontal, F , que tiende a sacarla de su posición de equilibrio. Dependiendo del signo de la susceptibilidad, la fuerza estará dirigida hacia valores crecientes o decrecientes del campo H_x . La fuerza compensadora, F_c , que devuelve la varilla a su posición de

equilibrio, estará relacionada con la imanación, M , y con la susceptibilidad másica (χ_m), mediante la siguiente relación

$$F_c = K \frac{d(MH)}{dx} = K \frac{M}{H} \left(\frac{HdH_x}{dx} \right) = K \chi_m \left(\frac{HdH_x}{dx} \right) \quad (2.41)$$

donde K es una constante que se determina a partir de la calibración con una muestra patrón.

Midiendo la fuerza necesaria para devolver a la varilla a la posición de equilibrio tendremos una medida de la susceptibilidad de la muestra. Para ello es necesario colocar la muestra en una posición donde el producto HdH_x/dx sea constante, lo que se consigue con el diseño de las piezas polares del electroimán que están construidas para que este producto sea constante en la posición de la muestra.

2.3.4. Magnetómetro SQUID.

La caracterización magnética a baja temperatura se llevado a cabo mediante el magnetómetro SQUID, en un rango de temperaturas entre 5 y 300 K y siendo el campo máximo aplicado de 5.5 T. La palabra SQUID corresponde a las siglas de Superconducting Quantum Interference Device (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica). Los magnetómetros SQUID son detectores de flujo magnético basados en la tecnología de la unión Josephon y permiten la detección y la medida de campos tan pequeños como 10^{-10} G. El elemento básico de estos instrumentos consiste en un anillo superconductor de baja inductancia (10^{-9}) que contiene una o varias uniones débiles.

Estos dispositivos de medida están basados en dos efectos cuánticos⁷⁷: La cuantificación del flujo magnético que atraviesa una espira superconductora y el efecto Josephon.

2.3.5. Medida de la magnetostricción: Resonancia ferromagnética modulada por tensión

Se denomina magnetostricción, λ , a la dependencia de las dimensiones de un sólido con su estado de imanación, (2.42). Se dice que la magnetostricción de una muestra es positiva o negativa según se alargue en la dirección de la imanación espontánea o en la perpendicular respectivamente. El origen de la magnetostricción es la interacción espín-órbita atómica. Las magnetostricciones de los materiales magnéticos usuales oscilan entre 10^{-4} y 10^{-9} , siendo 10^{-5} un valor típico de los vidrios metálicos.

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.42)$$

donde Δl es el cambio de dimensión en la dirección de la imanación espontánea.

La medida de la magnetostricción en los materiales nanocristalinos, como vimos en el capítulo 1 (pg. 23) es de vital importancia, para el estudio de sus propiedades magnéticas blandas. Para la medida de la magnetostricción, se han descartado, debido a la extremada fragilidad del material en el estado nanocristalino, los métodos basados en la aplicación directa de tensiones al material. El método utilizado, ha sido la resonancia ferromagnética modulada por tensión (SMFMR). Las medidas han sido realizadas en el Instituto de Físicas de la Academia Polaca de Ciencias, en Varsovia, con la cooperación del Dr. R. Zuberek.

Este método, fue desarrollado independientemente en 1978 por Henning⁸⁰, y por Wosik⁸¹. Está basado en el desplazamiento del campo magnético de resonancia, ΔH_{σ} , cuando la muestra es sometida a tensiones periódicas en el tiempo, con respecto al campo magnético de resonancia ferromagnética, obtenido en ausencia de dichas tensiones (FMR). ΔH_{σ} se obtiene evaluando los campos de resonancia para $\sigma=0$ y $\sigma \neq 0$.

La resonancia ferromagnética tiene lugar, al someter la muestra a un campo magnético de radiofrecuencia, h , cuya frecuencia es igual a la frecuencia de

precesión del momento magnético alrededor del campo magnético estático, H , siendo el campo de radiofrecuencias perpendicular al campo estático.

En el montaje experimental Fig.2.12, la frecuencia del campo de microndas se mantiene constante ($f=9$ Ghz), y se varía el campo magnético estático hasta conseguir la condición de resonancia. El campo magnético continuo se aplica mediante un electroimán (1), que permiten aplicar un campo máximo de 0.9 T. La técnica de medida exige también la aplicación de un campo magnético modulador, m_0 ($f \approx 3$ kHz).

La muestra se fija a una varilla de cuarzo (2), que trabaja en un extremo como generador de ondas ultrasónicas, y en el otro como detector y se introduce en el interior de una cavidad de microondas (3).

Las ondas ultrasónicas, causan una modulación de la posición de la línea de resonancia ferromagnética, debido al acoplamiento magnetoelástico. De la comparación de la intensidad, I_σ , de la señal de SMFMR y de la intensidad, I_0 , de la señal FMR, se obtiene⁸²

$$\Delta H_\sigma = m_0 \frac{G_0 I_0}{G_\sigma I_\sigma} \quad (2.43) \quad '$$

donde G_0 y G_σ son las ganancias de el sistema amplificador. Las intensidades de las señales procedentes del detector de cuarzo se miden mediante un Locking. En el caso de FMR, se detecta la señal con la misma frecuencia que el campo de radiofrecuencias y se busca la fase para la cual la amplitud de la señal es máxima. En el experimento de SMFMR, la referencia es la procedente del generador del ultrasonidos (45 kHz). En el caso de magnetostricción positiva, la fase para la cual la amplitud es máxima, difiere de la fase de FMR, aproximadamente 180 °C, por el contrario, si λ es negativa el máximo de la señal se encontrará en fase. Este hecho experimental, permite distinguir , el signo de la magnetostricción de la muestra.

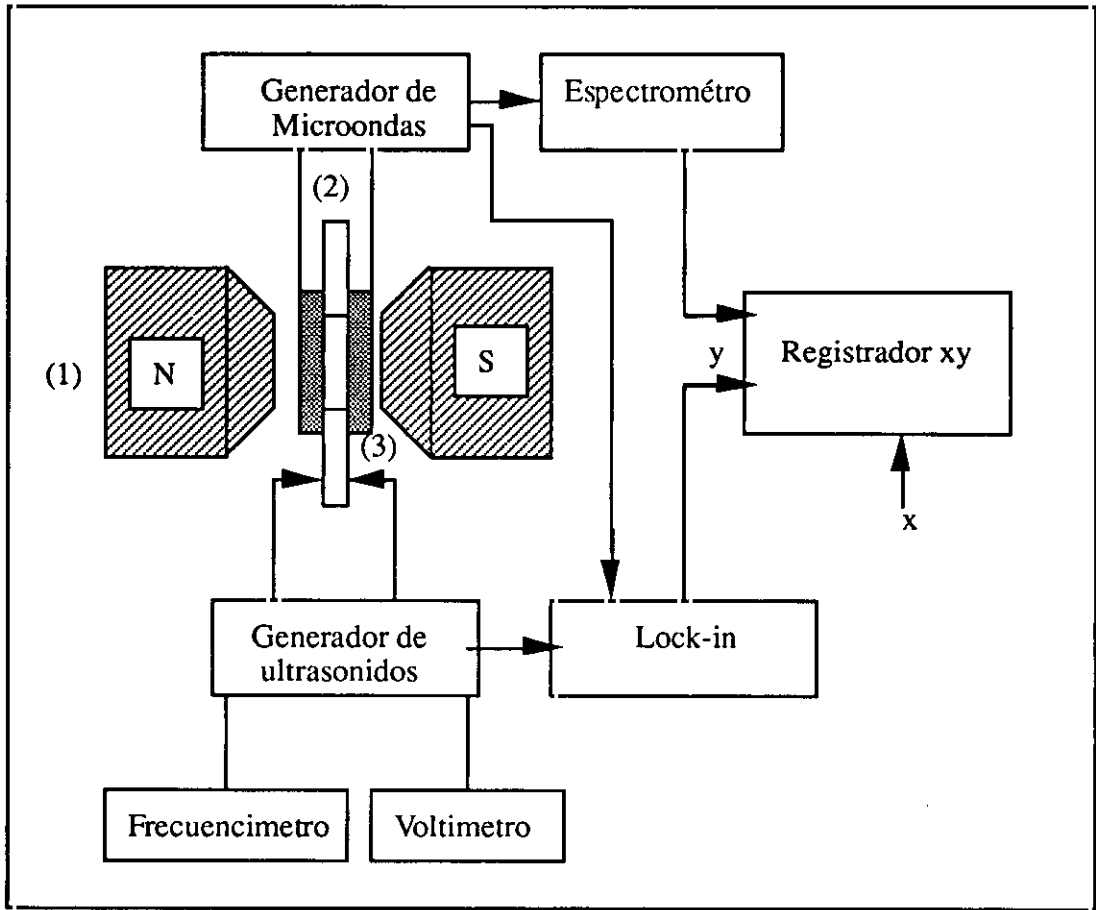


Figura. 2.12: Esquema del montaje experimental de SMFMR.

Principios teóricos

En un experimento de FMR la condición de resonancia es⁸³

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 \theta} \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial^2 \theta} \frac{\partial^2 F}{\partial^2 \varphi} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right\} \quad (2.44)$$

dónde $\omega=2\pi f$ (f es la frecuencia del campo magnético de radio frecuencia, h), γ es la razón giromagnética, θ y φ son respectivamente los ángulos polares y acimutales

para la imanación, M_s . F es la energía libre y reúne los términos de la energía Zeeman, anisotropía, magnetostática y magnetoelástica.

Consideremos el caso representado en la Fig.2.13. El campo de radiofrecuencias, h , es paralelo a la tensión uniaxial aplicada, σ , y ambos están comprendidos en el plano de la muestra. El campo magnético estático, H , puede rotar en un plano perpendicular al plano de la muestra y perpendicular a la dirección de la tensión. Además, existe una anisotropía uniaxial perpendicular al plano de la muestra, K_u .

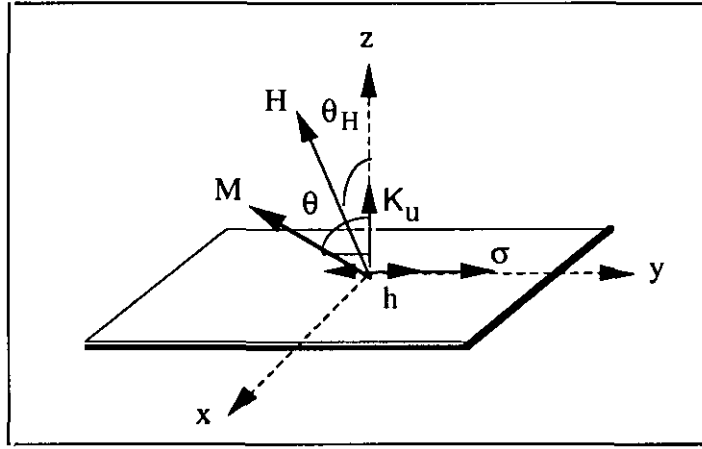


Fig.2.13: Esquema de la disposición geométrica de los campos magnéticos, tensión y anisotropía, respecto al plano de la muestra.

Para el sistema descrito, la ecuación de la energía será:

$$F = -HM_s \sin \theta \sin \theta_H \cos \varphi + 2\pi M_s^2 \cos^2 \theta + K_u \sin^2 \theta - \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \quad (2.45)$$

En la ecuación (2.45) se ha supuesto que el material es isótropo y su energía magnetoelástica se describe solo por la constante de magnetostricción de saturación. En el caso de un material no isótropo, los distintos términos del tensor magnetoelástico, pueden ser también medidos mediante esta técnica.

En los experimentos realizados, El campo estático, H , es aplicado paralelo al plano de la muestra aplicado ($\theta_H = \pi/2$). θ y φ en el equilibrio deben satisfacer las ecuaciones, $\partial F/\partial \theta = 0$ y $\partial F/\partial \varphi = 0$, Estas ecuaciones se satisfacen, para $\theta = \pi/2$ y $\varphi = 0$, si el campo H aplicado es suficiente para saturar el material.

Para un experimento FMR ($\sigma=0$), la condición de resonancia (2.44), se satisfecerá para un campo magnético estático H_0 , que verifica la expresión:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = H_0(H_0 + 4\pi M_{\text{eff}}) \quad (2.46)$$

$$\text{donde } 4\pi M_{\text{eff}} = 4\pi M_s - \frac{2K_u}{M_s}$$

Al aplicar σ (SMFMR), la ecuación (2.44) se satisfará ahora, para $H = H_0 + \Delta H_\sigma$.

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s} [H_0 + \Delta H + 4\pi M_{\text{eff}}] [M_s(H_0 + \Delta H) - 3\sigma\lambda_s] \quad (2.47)$$

Igualando (2.46) y (2.47), obtenemos la expresión para la magnetostricción de saturación.

$$\lambda_s = \frac{M_s (2H_0 + 4\pi M_{\text{eff}})}{3\sigma (H_0 + 4\pi M_{\text{eff}})} \Delta H_\sigma \quad (2.45)$$

donde

- ΔH_σ se calcula a partir de las medidas experimentales de las intensidades I_0 y I_σ según la ecuación (2.43)
- H_0 , se obtiene experimentalmente. En un registrador xy, se dibuja la derivada con respecto al tiempo de la absorción de energía en función del campo magnético aplicado. La máxima absorción la cual ocurre para H_0 , se visualiza por un valor nulo en la señal derivada.
- $4\pi M_{\text{eff}}$, conocido H_0 se obtiene de la ecuación (2.46).

- El valor de σ aplicado, depende de la amplitud de los ultrasonidos. Este valor se calibra utilizando un patrón de Ni de λ_s conocida. En nuestros experimentos se han aplicado tensiones de $8 \cdot 10^6$ Pascales.

La penetración en los materiales metálicos, de los campos magnéticos de radiofrecuencias, es pequeña ($0.05\mu\text{m}$), debido al apantallamiento que producen las corrientes inducidas. Así pues, la medida realizada es una medida superficial, procedente de una profundidad de $0.1 \mu\text{m}$.

Capítulo 3.

***Estudio de las propiedades
magnéticas y estructurales
de aleaciones $(FeB)_{96}Cu_1Nb_3$***

Como vimos en el capítulo de introducción, la presencia de átomos de Cu y Nb en pequeña cantidad, en los amorfos ferromagnéticos tipo Fe-Si-B, modifica drásticamente su proceso de cristalización. Tratamientos térmicos adecuados provocan la precipitación de cristalitos de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ de tamaño medio en torno a 10 nm, en el precursor amorfo. El resultado es una nueva estructura nanocristalina con la cual se mejoran las propiedades magnéticas blandas del estado amorfo inicial.

En el presente capítulo, trataremos de exponer los intentos realizados para obtener materiales nanocrystalinos basados en los amorfos tipo Fe-B. Para ello, de modo similar, fabricaremos materiales amorfos en los que, además del Fe y el B, existe en pequeña proporción átomos de Cu y Nb. En un primer paso, y por similitud con los primeros nanocrystalinos descubiertos por Yoshizawa en 1989¹², se fijó una proporción de 1% at. de Cu y 3% at. de Nb.

El interés de estudiar dichos materiales se halla, por una parte, en la posibilidad de obtener un estado nanocrystalino a partir de las aleaciones Fe-B-Cu₁Nb₃, cuyas propiedades magnéticas mejoren o igualen las de los materiales que contiene Si. Además, el estado nanocrystalino constituye un nuevo estado de agregación de la materia y un apasionante campo de investigación. Se trata de sistemas multifásicos, y por lo tanto complejos, cuyas sorprendentes propiedades dependen de un gran número de factores, propios de cada fase y de la interacción de las distintas fases entre sí. Por ello, sería muy importante tener la posibilidad de estudiar el estado nanocrystalino en un material estructuralmente más "sencillo" al no introducir el Si.

La aleación nanocrystalina Fe-B-Cu₁Nb₃ es estructuralmente más sencilla que Fe-Si-B-Cu₁Nb₃, ya que cabe esperar, que, de alcanzarse el estado nanocrystalino, los cristalitos sean $\alpha\text{-Fe}$ en vez de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Esto supone una gran ventaja; por ejemplo, los espectros Mössbauer, se simplificarán notablemente, ya que mientras que para describir la fase nanocrystalina de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ se necesitan cinco subespectros, para caracterizar el $\alpha\text{-Fe}$ sólo se precisa uno. Además, la concentración de Si en el interior de los granos de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ se modifica dependiendo de la fracción cristalizada de material ⁴⁹, lo que de nuevo, es un factor que hace más compleja la estructura de estos materiales. Este problema también se simplifica obviamente, si los cristalitos son de $\alpha\text{-Fe}$.

Finalmente, podremos extraer conclusiones, por comparación del papel desempeñado por el Si en las aleaciones nanocristalinas tipo Fe-Si-B-Cu-Nb.

3.1. Materiales empleados.

Con el fin de realizar un estudio sistemático de la influencia de la composición del material en los procesos de cristalización, se han fabricado cintas amorfas ferromagnéticas, por la técnica del enfriamiento ultrarrápido, cuya composición nominal en tanto por ciento atómico, viene dada por:

- $Fe_{80}B_{20}$
- $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$, con $x= 19, 20, 22.5$ y 25 .

Las cintas de, aproximadamente, $20\ \mu m$ de espesor por 1mm de ancho, se han obtenido fijando los siguientes parámetros en el método de fabricación, que nos permiten alcanzar la estructura amorfa en las aleaciones estudiadas:

- una velocidad lineal de la superficie de la rueda de $36.75\ ms^{-1}$.
- una distancia crisol - rueda de 0.5mm
- una presión de mantenimiento de Ar igual a 30 mbar y de expulsión de 500 mbar.
- una temperatura de expulsión en torno a $1100\ ^\circ C$.

3.2 Estudio del estado amorfo.

Las propiedades magnéticas y estructurales de las aleaciones de composición nominal $Fe_{80}B_{20}$ y $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$, con $x= 19, 20, 22.5$ y 25 , en el estado amorfo, han sido estudiadas mediante las técnicas de difracción de Rayos-x, Espectroscopía Mössbauer, y a través de los ciclos de histéresis.

3.2.1. Difracción de Rayos-X

El estado amorfo de las cintas para todo el rango de composiciones ha sido verificado mediante la difracción de Rayos-X. Los difractogramas se han realizado para un rango del ángulo 2θ entre 10 y 90, siendo el paso de 0.04 grados y el tiempo en cada paso de 1 s. Como ejemplo, se muestra el difractogramas correspondiente a la muestra de composición $\text{Fe}_{76}\text{B}_{20}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, en el que se observa el halo amorfo que denota la ausencia de orden cristalino (Fig.3.1).

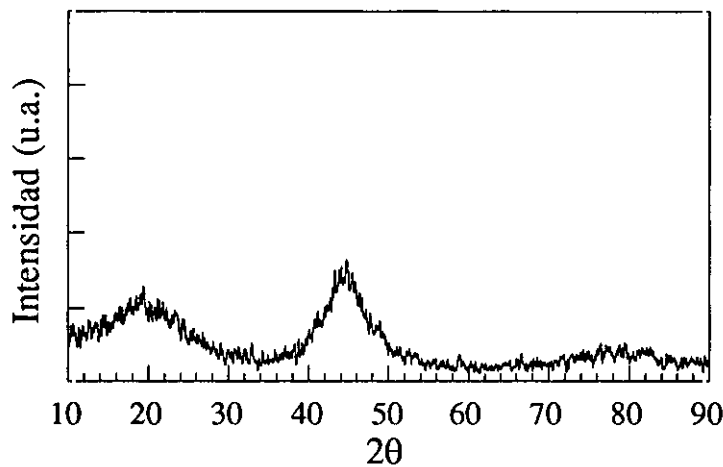


Figura 3.1 Difractogramas en el estado amorfo de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{B}_{20}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.

3.2.1. Espectroscopía Mössbauer

El carácter amorfo de un material implica que los átomos resonantes de Fe estén situados en el sólido en un gran número de posiciones no equivalentes, cada una de las cuales da origen a un espectro elemental de parámetros hiperfinos característicos. Así pues, el espectro resultante de una estructura desordenada será la suma de muchos subespectros elementales, cuyos valores de parámetros hiperfinos difieren ligeramente entre sí. El espectro experimental no puede ser ajustado usando un número discreto de subespectros sino una distribución de campos hiperfinos.

En la figura 3.2 puede verse la serie de espectros Mössbauer para las distintas composiciones. En ellos, el espectro experimental se representa por puntos, mientras que el ajuste teórico se representa por una línea continua. A la derecha de

cada espectro están dibujadas las correspondientes distribuciones de campos hiperfinos.

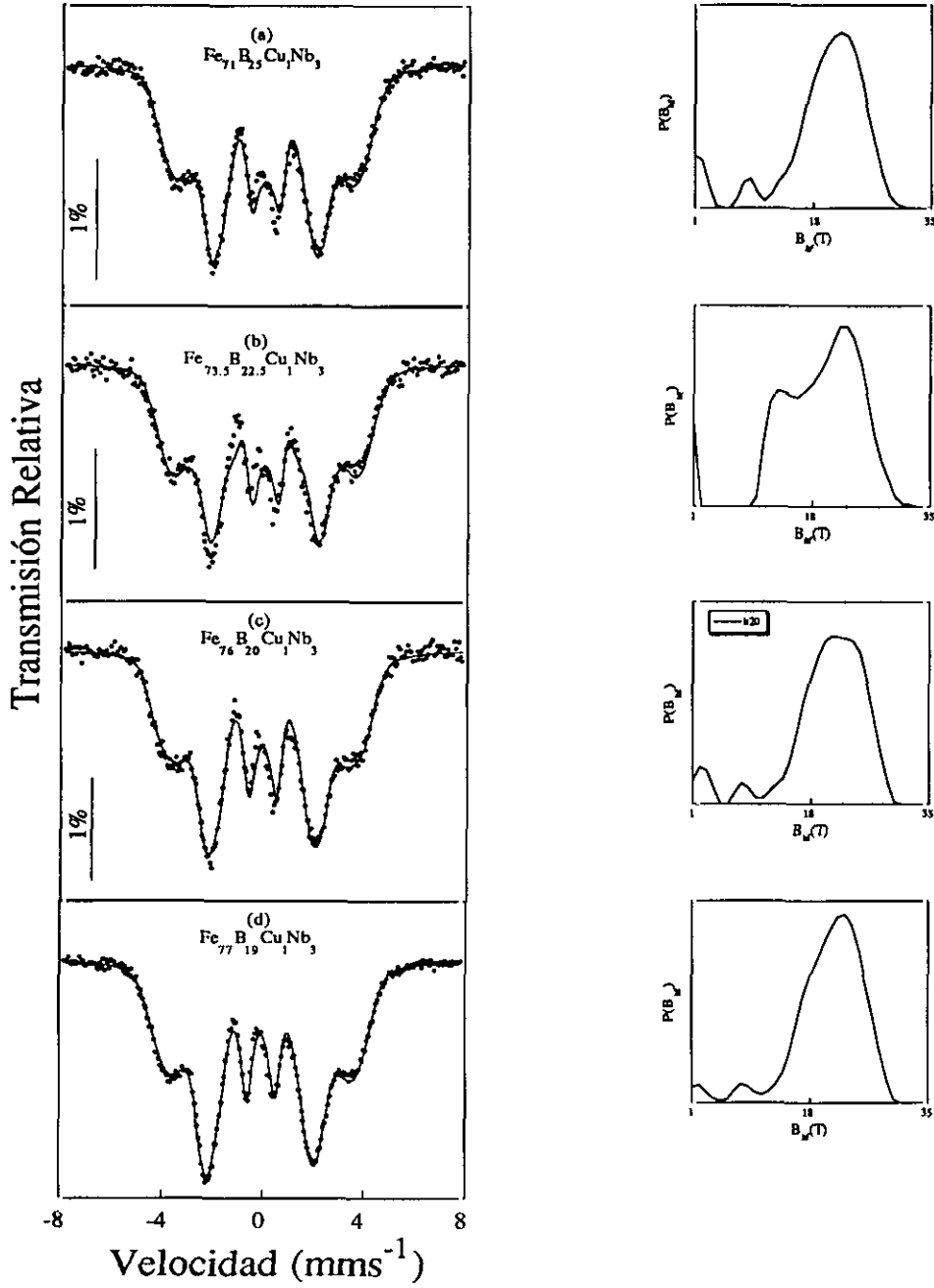


Figura 3.2. Espectros Mössbauer y distribución de campos hiperfinos, para $Fe_{80}B_{20}$ y $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$, con $x = 19, 20, 22.5$ y 25 , en el estado sin tratar.

Los espectros Mössbauer de las muestras sin tratar, obtenidos a temperatura ambiente, consisten en sextetes de líneas anchas, revelando el carácter amorfo y ferromagnético de estos materiales. En La tabla 3.1 se muestran los parámetros hiperfinos teóricos más significativos: el valor medio del campo hiperfino $\langle B_{hf} \rangle$, el desplazamiento isomérico I_s y la intensidad relativa de la línea 2 con respecto a la línea 1, I_{21} .

Tabla 3.1. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer obtenidos para distintas composiciones en el estado amorfo.

MUESTRA	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mms ⁻¹)	I_{21} (mms ⁻¹)
Fe ₈₀ B ₂₀	24.6	0.064	1.1
Fe ₇₁ B ₂₅ Cu ₁ Nb ₃	19.4	0.086	1.0
Fe _{73.5} B _{22.5} Cu ₁ Nb ₃	19.9	0.056	1.1
Fe ₇₆ B ₂₀ Cu ₁ Nb ₃	20.1	0.053	1.1
Fe ₇₇ B ₁₉ Cu ₁ Nb ₃	20.6	0.044	1.1

* I_s se da relativo al cero de velocidades del espectro del Fe metálico.

Según puede verse en la figura 3.3, $\langle B_{hf} \rangle$ disminuir ligeramente al aumentar la concentración de B en el material, presentando además un comportamiento lineal.

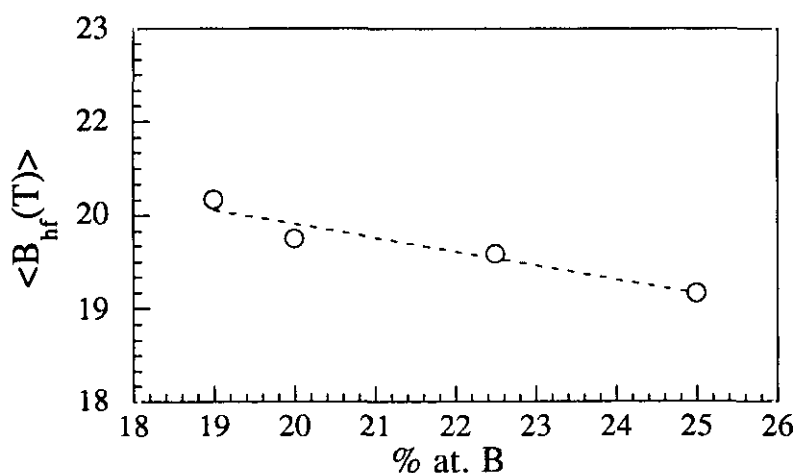


Figura 3.3 Evolución del campo hiperfino medio con el contenido de Fe de la serie amorfa $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$, con $x = 19, 20, 22.5$ y 25 , en el .

Como ya comentamos (sección. 2.3.1), del desplazamiento isomérico se obtiene una medida directa de la densidad electrónica en el núcleo. Valores de I_s positivos se deben a valores de la densidad electrónica en el núcleo menores que la del Fe metálico. Los desplazamientos isoméricos obtenidos a partir del ajuste son positivos y aumentan con la concentración de B. Esto significa que la presencia de los átomos de B produce una reducción de la densidad de electrones s en el núcleo con respecto al Fe metálico. En términos del modelo de banda rígida, esto podría explicarse por la transferencia del electrón de valencia p por átomo de B a la banda 3d, del Fe. Un mayor llenado de las capas 3d del Fe produce un mayor efecto de apantallamiento sobre los electrones s, lo que a su vez implica, que la probabilidad de que los electrones s apantallados se encuentren en el núcleo, disminuya.

3.2.2. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente

El comportamiento magnético en el estado amorfo, para las distintas composiciones, se ha estudiado mediante ciclos de histéresis en régimen cuasiestático y a temperatura ambiente. En la tabla 3.2, se resumen, los valores de la imanación de saturación M_s , campo coercitivo H_c e imanación de remanencia M_r . Los valores del campo coercitivo muestran que se trata de un material magnéticamente blando. La imanación de saturación disminuye ligeramente y de modo lineal, a medida que el contenido en B crece (Fig. 3.4).

Tabla 3.2. Propiedades magnéticas del estado amorfo a temperatura ambiente, para las distintas composiciones.

MUESTRA	$M_s(T)$	$H_c(Oe)$	$M_r(T)$
$Fe_{80}B_{20}$	1.57	0.04	0.60
$Fe_{71}B_{25}Cu_1Nb_3$	0.90	0.05	0.41
$Fe_{73.5}B_{22.5}Cu_1Nb_3$	0.96	0.04	0.41
$Fe_{76}B_{20}Cu_1Nb_3$	1.01	0.04	0.40
$Fe_{77}B_{19}Cu_1Nb_3$	1.03	0.03	0.3

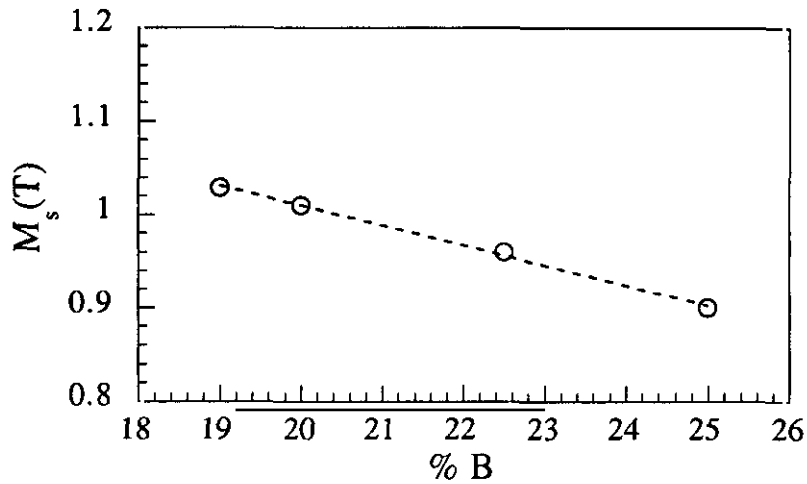


Figura 3.4. Dependencia de la imanación de saturación con el contenido atómico de B para la serie $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$, con $x = 19, 20, 22.5$ y 25 , en el estado sin tratar.

3.3 Estudio Calorimétrico.

La obtención de un estado nanocristalino, en el que coexistan una estructura nanocristalina y una fase amorfa, requiere, como primera condición, que el material amorfo de partida presente dos o más procesos de cristalización separados térmicamente. La calorimetría diferencial de barrido, DSC, nos permite conocer de modo eficaz, si el proceso de cristalización puede tener lugar en dos o más etapas activadas a distintas temperaturas, además de las entalpías de formación y las temperaturas que caracterizan a dichos procesos.

La evolución del proceso de cristalización en las aleaciones $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$, con $x=19, 20, 22.5$ y 25 , se ha analizado sistemáticamente mediante calorimetría diferencial de barrido, encontrándose importantes cambios con respecto al proceso de cristalización del $Fe_{80}B_{20}$.

En la Fig. 3.5, se representan los termogramas realizados en un rango de temperatura desde 300 hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y bajo flujo de atmósfera de argón. Las temperaturas a las que se inician los procesos de cristalización (T_{ix}), las temperaturas de los picos de cristalización (T_i),

la separación térmica entre los procesos (ΔT_i) y las entalpías de formación (E_i), pueden encontrarse en la Tabla 3.3.

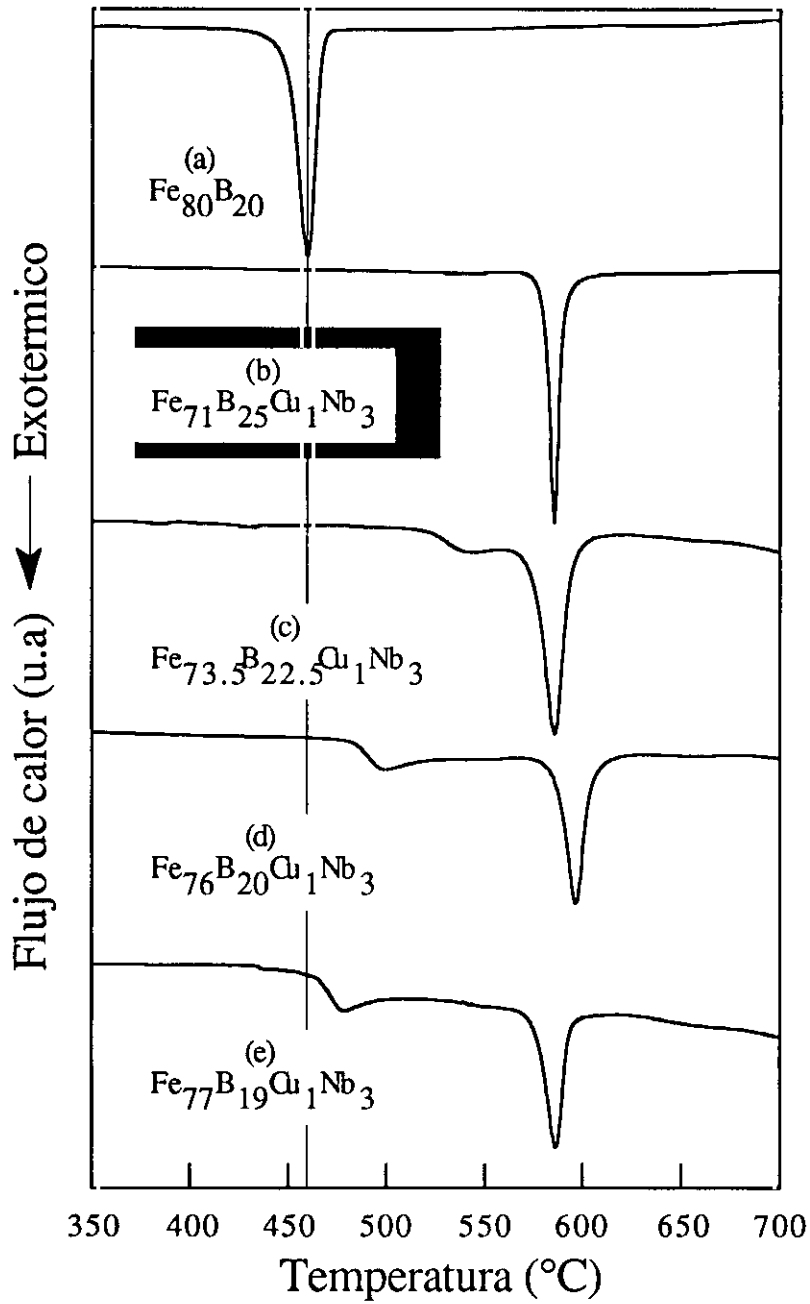


Figura 3.5: Curvas DSC para distintas muestras amorfas, obtenidas a una velocidad de 20°C/min y bajo flujo de Argón

En la figura 3.5 (a), se representa la curva correspondiente al Fe₈₀B₂₀, se observa un único proceso exotérmico que se inicia a la temperatura de 452°C y que corresponde a la cristalización, de las fases de α -Fe y F₃B (Ref.##). Esta curva puede tomarse como referencia.

El termograma de la muestra con un 25% de B, y también con Cu y Nb, muestra que la cristalización se retrasa térmicamente 132 °C. Este hecho se produce debido al papel estabilizador del Nb (ref.).

En las muestras con menor contenido en B, (22.5, 20 y 19 %), la aparición en los termogramas de dos picos exotérmicos revela la existencia de dos procesos de cristalización separados térmicamente. En el primer proceso de cristalización se produce la cristalización de α -Fe y en el segundo precipitan compuestos de Fe-B. La separación entre ambos procesos, que es tan sólo de 45 °C, para la muestra con un 22.5% de B, se incrementa a medida que el contenido en B disminuye, siendo máxima para la muestra con un 19% de B. A medida que disminuye el contenido en B, decrece la temperatura de cristalización de la primera etapa y crece la entalpía de formación de este primer proceso. Esto indica que el material transformado en esta primera etapa es mayor a medida que decrece el contenido de B de las muestras. Por el contrario, el segundo pico de cristalización se encuentra prácticamente siempre a la misma temperatura, disminuyendo la entalpía de formación cuando el contenido de B decrece, corroborando el hecho de que la cantidad de material transformado durante la primera etapa aumenta.

Un aspecto interesante, es el hecho de que aunque la concentración relativa de Fe:B es 4:1 tanto en Fe₈₀B₂₀ como en Fe₇₇B₁₉Cu₁Nb₃, ambos procesos de cristalización son bastante diferentes, como hemos descrito con anterioridad.

Tabla 3.3. Resultados de DSC

MUESTRA	T _{1x} (°C)	T _{2x} (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΔT (°C)	E ₁ (Jgr ⁻¹)	E ₂ (Jgr ⁻¹)
Fe ₈₀ B ₂₀	449		460			-153	
Fe ₇₁ B ₂₅ Cu ₁ Nb ₃	581		586			-90	
Fe _{73.5} B _{22.5} Cu ₁ Nb ₃	526	575	541	586	45	-8	-68
Fe ₇₆ B ₂₀ Cu ₁ Nb ₃	485	587	499	597	98	-17	-54
Fe ₇₇ B ₁₉ Cu ₁ Nb ₃	467	577	478	587	109	-21	-49

3.4. Estudio de la aleación $Fe_{77}B_{19}Nb_3Cu_1$

De los experimentos calorimétricos realizados para los distintos materiales en estado amorfo, podemos concluir que la aleación $Fe_{77}B_{19}Nb_3Cu_1$ es la que presenta propiedades más adecuadas para que, tras un tratamiento térmico por encima de la primera temperatura de cristalización, aparezca un estado nanocristalino. Por esta razón, esta muestra ha sido elegida para analizar más detalladamente los cambios estructurales que tienen lugar durante el proceso de cristalización, así como la correlación con la evolución de las propiedades magnéticas.

Distintas muestras inicialmente amorfas, han sido sometidas a tratamientos isotérmicos diferentes durante una hora en atmósfera de argón, a las temperaturas de 435, 450, 460, 470, 485 y 520 °C, con el fin de obtener distintas etapas del proceso de cristalización del $Fe_{77}B_{19}Nb_3Cu_1$.

3.4.1. Difracción de Rayos X

Los diagramas de difracción de las muestras sin tratar y recocidas a 435, 485 y 520°C durante una hora se muestran en la figura 3.6. La ausencia de picos cristalinos en el difractograma correspondiente a la muestra sin tratar, Fig. 3.6.(a), confirma el estado amorfo del material de partida.

En la muestra recocida a 435°C se observa que, junto al halo de la fase amorfa, aparecen nuevos picos cristalinos que se identifican como α -Fe. La cristalización de esta fase corresponde al primer pico de cristalización observado en los estudios calorimétricos.

No se han encontrado nuevas fases cristalinas en las muestras recocidas entre 450 y 485 °C. Los difractogramas muestran la coexistencia de la fase α -Fe y la amorfa, disminuyendo esta última con la temperatura de recocido.

La muestra recocida a alta temperatura (520°C), está completamente cristalizada y en los difractogramas, además de la fase α -Fe, se observan nuevos máximos de

difracción identificados como una fase tetragonal Fe_3B . La aparición de esta nueva fase está correlacionada con el segundo pico de cristalización observado en DSC.

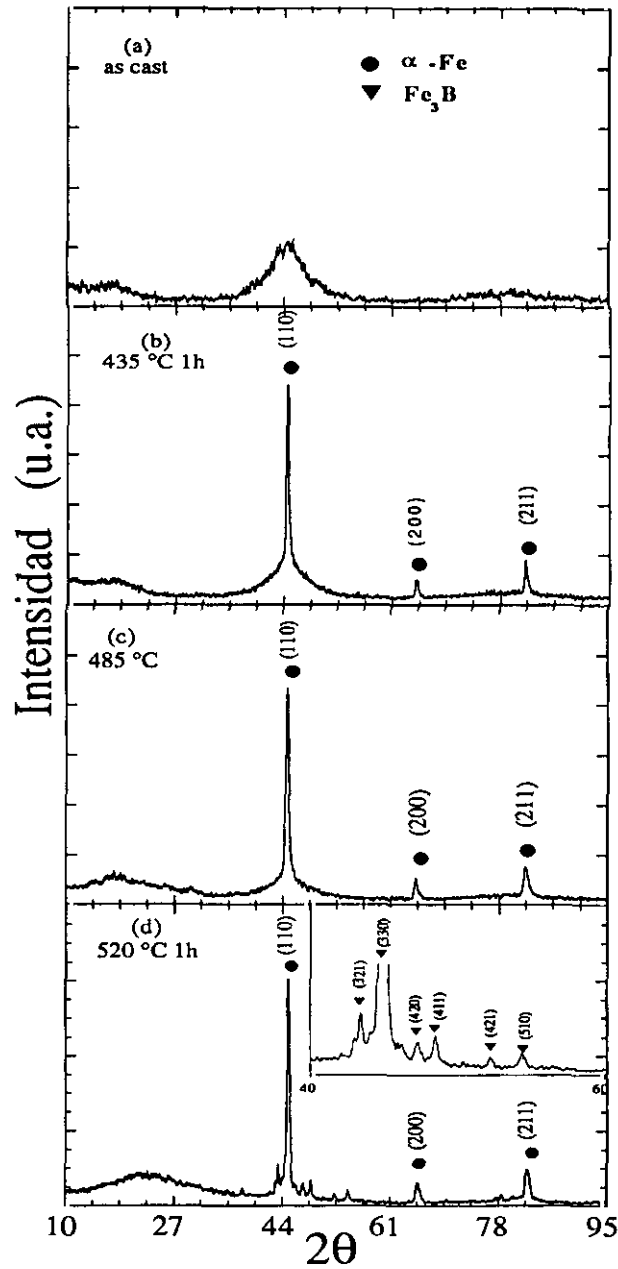


Fig.3.6. Difractogramas de $Fe_{77}B_{19}Cu_1Nb_3$ en estado sin tratar (a) y recocida a 435 (b), 485 (c) y 520 °C (d). En el inserto de la figura (d) se muestran con detalle las reflexiones de Fe_3B .

En la tabla 3.4 se muestra la dependencia del tamaño medio de grano d , y el parámetro de red a , de la fase $\alpha\text{-Fe}$, con la temperatura de recocido. El parámetro de red permanece, a lo largo de todo el rango de temperaturas de recocido estudiado, ligeramente por encima del correspondiente a una celda pura de $\alpha\text{-Fe}$, (ver Tabla 3.4), no mostrando una evolución clara. Un parámetro de red mayor que el de la fase pura podría ser debido a la intrusión de impurezas de Nb o B en la celda de Fe. En cuanto al tamaño medio de los cristalitas, se ha encontrado que varía entre 27 y 20 nm con la temperatura de recocido. El tamaño de grano es bastante más pequeño que el que se obtiene al cristalizar de un modo convencional un material amorfo (100 nm)⁵⁶. Este hecho indica que la presencia del Cu y el Nb no sólo permite separar térmicamente las dos etapas de cristalización, sino que además interviene controlando el crecimiento de los granos.

Tabla 3.4. Dependencia del parámetro de red, a , y del tamaño medio de grano, d , para la fase de $\alpha\text{-Fe}$, con la temperatura de recocido para $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$

$T_{\text{rec}}(^{\circ}\text{C})$	435	450	460	470	485
$a(\text{\AA})$	2.878	2.878	2.874	2.876	2.877
$d(\text{nm})$	27	26	24	21	20

Así pues, el proceso de cristalización, según los resultados de Rayos-X, se puede decir que consiste en dos etapas:

- *Recocidos entre 435 y 500 °C.* Tiene lugar la cristalización de la fase $\alpha\text{-Fe}$, con un tamaño medio de grano entorno a 27-20 nm y parámetro de red 0.2878-0.2874 nm. No todo el material ha cristalizado, sino que parte, se encuentra en estado amorfo.
- *Recocidos a 520 °C.* Cristalización total del material, siendo los productos finales $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_3B .

3.4.2. Espectroscopía Mössbauer

Las medidas de las propiedades estructurales se han complementado mediante estudios de espectroscopía Mössbauer. Esta poderosa técnica es muy sensible a los cambios estructurales que tienen lugar en el entorno inmediato a los átomos resonantes de Fe.

Todos los espectros se han obtenido a temperatura ambiente y han sido ajustados mediante los programas DISTRI (para las muestras amorfas o en las que coexisten fase amorfa y cristalina) y SITE (muestras cristalinas)Ref##.

En la figura 3.7 aparecen representados los espectros para la muestra sin tratar y recocidas a 435, 450, y 485 °C 1h, junto a sus distribuciones de campo hiperfino. Los parametros teóricos del ajuste pueden verse en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de las muestras as cast y tratadas de Fe₇₇B₁₉Nb₃Cu₁

T _{rec} (°C)	Fase	* B _{hf} (T)	*I _s (mms ⁻¹)	Ra(%)	I ₂₁	w(mms ⁻¹)
sin tratar	<i>amor. ferr</i>	20.6	0.04	100	1.1	
435	<i>amor. ferr</i>	20.9	0.04	82	0.56	
	<i>α-Fe</i>	33.2	0.01	18	0.45	0.31
450	<i>amor. ferr</i>	21.2	0.06	80	0.64	
	<i>α-Fe</i>	33.1	0.01	20	0.54	0.32
460	<i>amor. ferr</i>	21.5	0.05	75	0.36	0.35
	<i>α-Fe</i>	33.5	0.01	25	0.35	
470	<i>amor. ferr</i>	20.8	0.06	71	0.40	
	<i>α-Fe</i>	33.2	0.01	29	0.33	0.30
485	<i>amor. ferr</i>	21.5	0.06	67	0.38	
	<i>α-Fe</i>	33.2	0.01	33	0.32	0.34
520	<i>α-Fe</i>	33.2	0.01	37	0.75	0.31
	<i>Fe₃B</i>					
	(A)	27.7	0.12	21	0.92	0.65
	(B)	25.2	0.10	21	0.92	0.71
	(C)	22.5	-0.012	21	0.92	0.59

Sin tratar

El espectro de la muestra sin tratar, como ya se comentó en la sección 3.2.1, presenta la forma típica de un material amorfo ferromagnético. La distribución de campos teórica tiene un valor medio de 20.6 T y las intensidades relativas de las líneas, I_{21} , toma un valor igual a 1.1, indicando una cierta preferencia en la orientación del campo magnético hiperfino en el plano de la cinta.

Recocidas 435-485 °C

Los espectros de las muestras recocidas a las temperaturas de 435, 450, 460, 470 y 485 °C, están formados por dos subespectros correspondientes, uno a una fase amorfa y otro a una fase cristalina.

- *Fase cristalina.* El subespectro consiste en un sextete cuyos parámetros hiperfinos ($B_{hf}=33.5-33.1$ T y $I_s=0.01$ mms⁻¹) son ligeramente superiores a los del α -Fe ($B_{hf}=33.0$ y $I_s=0.00$). Además, se ha encontrado, que, tanto los valores del campo hiperfino como los del desplazamiento isomérico, permanecen constantes con la temperatura de recocido. Este hecho sugiere por un lado, que la fase cristalizada es α -Fe, pero que es posible que existan trazas de impurezas en la red que modifiquen el entorno de los Fe resonantes y por otro, que los distintos tratamientos térmicos no modifican el contenido atómico de esta fase. Este resultado concuerda con el comportamiento del parámetro de red de la celda de α -Fe obtenido por medio de la difracción de rayos X.

Si suponemos que todos los átomos de Fe resonantes poseen el mismo factor f (o probabilidad de procesos sin retroceso), entonces el área resonante relativa de un subespectro se puede considerar proporcional al volumen atómico de Fe en dicha fase. Así, podemos decir que el volumen relativo de la fase α -Fe aumenta con la temperatura de recocido de un 18% (435 °C) hasta un 33% (485 °C).

El volumen de fase nanocristalizada en la aleación con contenido en Si, $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ ⁴⁹, varía de un 30% (500 °C) a un 70% (550°C), con lo que el volumen nanocristalizado de α -Fe en $Fe_{77}B_{19}Nb_3Cu_1$ es considerablemente menor.

Los valores de intensidades relativas de las líneas segunda o quinta con respecto a la primera o sexta respectivamente, I_{21} , toman valores entre 0.5 y 0.3, lo que significa que el campo magnético hiperfino, en los granos de α -Fe, presenta

una orientación preferente perpendicular al plano de la muestra. Dicha tendencia aumenta con la temperatura de recocido.

- *Fase amorfa.* Se trata de una fase ferromagnética, cuyo subespectro se ha ajustado mediante una distribución de campos hiperfinos, de modo semejante al espectro de la muestra sin tratar. El valor del campo hiperfino medio de la distribución no presenta ninguna evolución clara para los distintos tratamientos térmicos, variando sólo entre 20.5 y 21.5 T. Los valores de I_{21} también indican, aunque no de modo tan claro, una orientación preferente del campo hiperfino en la dirección perpendicular al plano de la muestra.

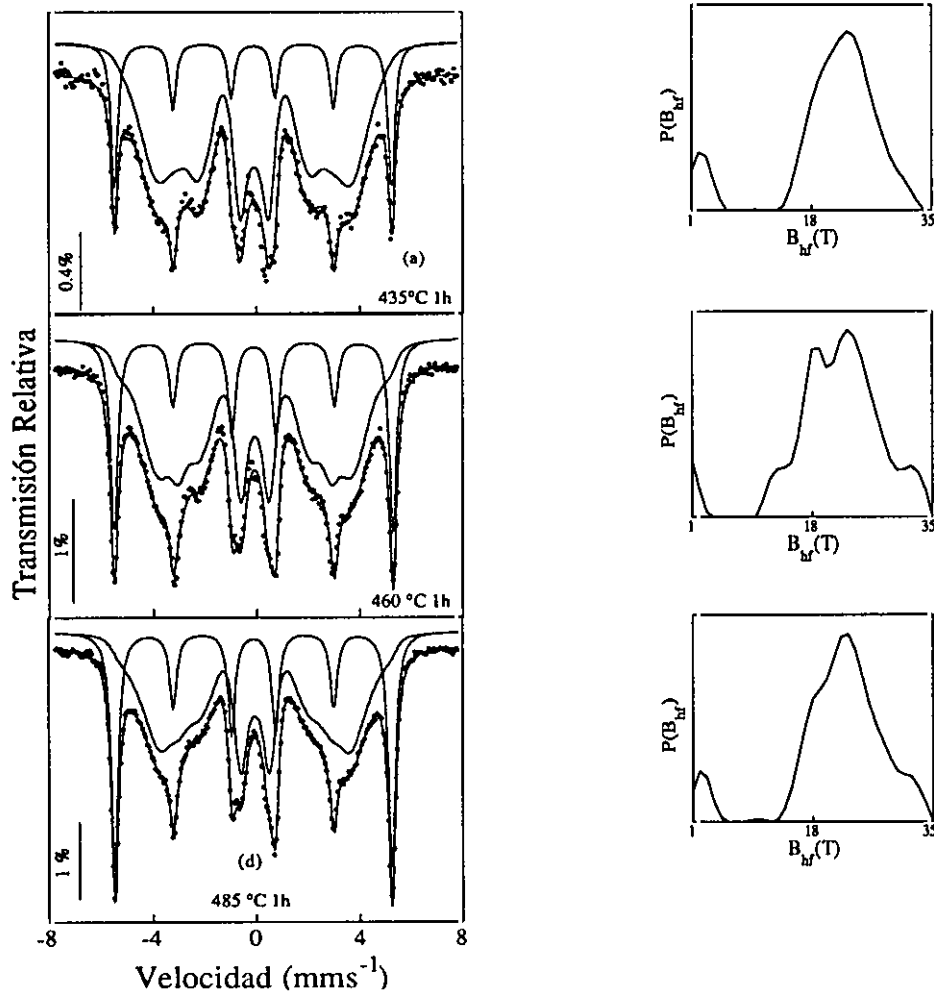


Figura 3.7. Espectros Mössbauer del $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ recocido a 435 (a), 460(b) y 485 °C (c)

Recocido 520°C

El espectro correspondiente a la muestra recocida a 520°C, se muestra en la Fig. 3.8. El recocido a esta temperatura da lugar a la aparición de nuevas fases cristalinas de Fe_3B como se vio en los difractogramas de Rayos X. El espectro Mössbauer ha sido ajustado mediante cuatro subspectros cristalinos, tres de los cuales corresponden a las tres posiciones del Fe en la fase tetragonal del Fe_3B , (sitios A, B y C de la tabla 3.5) y el cuarto a la fase $\alpha\text{-Fe}$. La anchura a mitad de altura (w) de las líneas de los subspectros A, B y C es bastante grande (0.6-0.7 mms^{-1}) en comparación con la anchura típica de un espectro cristalino (0.3 mms^{-1}).

Además de la precipitación de los compuestos de B, se observa un aumento hasta un 37% en la fase de $\alpha\text{-Fe}$. Las intensidad relativa de las líneas, I_{21} , toma ahora un valor igual a 0.75, lo que indica que la orientación preferente del campo magnético perpendicular al plano de la muestra ha evolucionado hacia una distribución al azar, propia de un material policristalino.

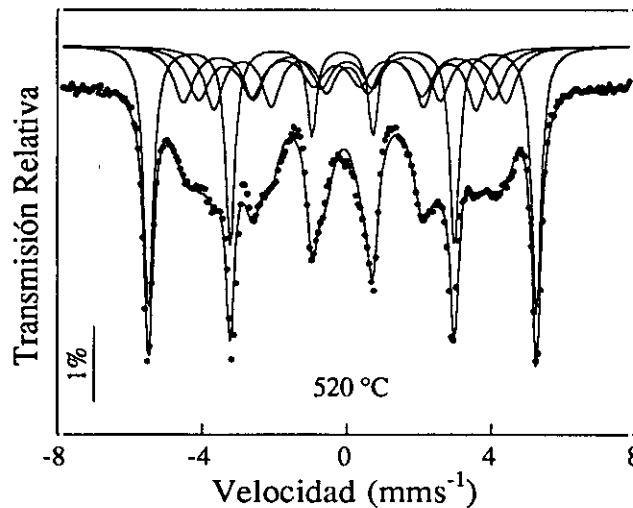


Fig. 3.8. Espectro Mössbauer del $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ recocido a 520 °C

3.4.3. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente

Los cambios estructurales, que ocurren a lo largo del proceso de cristalización de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, determinan el comportamiento magnético del material.

Dicha evolución queda reflejada los valores de las propiedades magnéticas de la Tabla 3.6. Las propiedades magnéticas estudiadas a partir de los ciclos de histéresis son: la imanación de saturación, M_s , y su incremento respecto al estado amorfo, definido como $\Delta M_s = (M_s^{\text{rec}} - M_s^{\text{ac}}) / M_s^{\text{ac}}$, donde M_s^{rec} es la imanación de saturación tras el tratamiento térmico y M_s^{ac} en el estado inicial amorfo. Además pueden encontrarse la imanación de remanencia normalizada, M_r/M_s , el campo coercitivo, H_c , el campo de anisotropía perpendicular, H_k , y la energía de anisotropía, E_k .

Estado amorfo

En el estado amorfo la imanación de saturación toma un valor igual de 1.02T y el campo coercitivo revela el carácter magnéticamente blando del material, siendo igual a 0.02 Oe.

Tabla 3.6. Propiedades magnéticas en el estado amorfo y su evolución con la temperatura de recocido.

$T_{\text{rec}}(^{\circ}\text{C})$	$M_s(\text{T})$	$\Delta M_s(\%)$	M_r/M_s	$H_c(\text{Oe})$	$H_k(\text{Am}^{-1})$	$E_k(\text{Jm}^{-3})$
sin tratar	1.02		0.2	0.02		
435 1h	1.11	9	0.54	1.14		
450 1h	1.14	11	0.38	1.40	237	74
460 1h	1.15	12	0.42	1.29	284	80
470 1h	1.17	15	0.26	1.32	458	182
485 1h	1.17	16	0.23	1.56	632	280
520 1h	1.25	22	0.47	33		

Recocidos 435-485 °C

Los valores obtenidos para M_s muestran que los tratamientos térmicos han provocado un aumento en la imanación de saturación. Este incremento, de un 9 hasta un 16% con la temperatura de recocido, es debido a la contribución de la fase α -Fe al momento magnético total.

Una estimación de la imanación de saturación puede hacerse a través de la suma de dos contribuciones, procedentes de la α -Fe y de la fase amorfa, según la expresión:

$$M_s = M_s^{\alpha-Fe} v^{\alpha-Fe} + M_s^{amorf} v^{amorf} \quad (3.1)$$

Donde M_{sk} es la imanación de saturación de la fase k y v_k es la fracción volumétrica de dicha fase. Si tomamos $M_s^{\alpha-Fe} = 2.15 \text{ T}$, consideramos, en una primera aproximación, que el valor de M_s^{amorf} es igual al valor inicial 1.029 T para todas las etapas de la cristalización y utilizamos los resultados de los volúmenes relativos de la espectroscopía Mössbauer, obtenemos la estimación a la imanación de saturación, representada por la línea de puntos llenos en la Fig. 3.9.

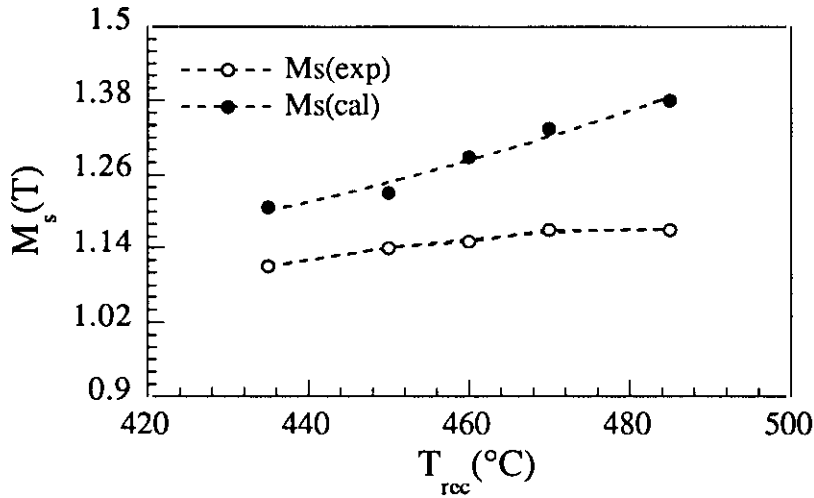


Figura 3.9. Evolución de la Imanación de saturación. Los puntos huecos representan las medidas experimentales y los macizos la evolución teórica.

La curva teórica sobrestima los valores reales de la imanación de saturación. Simultáneamente a la precipitación de la fase $\alpha-Fe$, en la matriz amorfa tienen lugar cambios cambios en la composición que afectarán a sus propiedades magnéticas. En el capítulo siguiente, estudiaremos como el comportamiento magnético de la aleación amorfa se ve fuertemente determinado por su contenido en Nb. Adelantamos ahora brevemente, que la imanación de saturación disminuye considerablemente si aumenta el contenido en Nb de la muestra. Por ello cabría esperar que el momento magnético de la fase amorfa se redujese con los tratamientos térmicos, lo que explicaría en parte la discrepancia entre los datos experimentales y teóricos de la figura 3.9.

Por otra parte, el campo coercitivo experimenta un incremento con respecto al estado amorfo, tomando valores entorno a 1 Oe. El endurecimiento magnético, que se observa tras la nanocrystalización de la fase de α -Fe, es un comportamiento magnético que difiere del ablandamiento magnético observado en los materiales nanocrystalinos con contenido de Si ^{44,57}.

Los ciclos de histéresis muestran además que los tratamientos térmicos han provocan la aparición de una anisotropía perpendicular, cuya magnitud crece con la temperatura de recocido (Fig. 3.10). Ya, en los experimentos Mössbauer se encontró, que tanto en la fase α -Fe como en la fase amorfa, el campo magnético hiperfino presentaba una tendencia a situarse en la dirección perpendicular al plano de la cinta. Un posible origen de la anisotropía perpendicular, ya estudiado por otros autores Ref##, puede ser la presencia de óxidos en la superficie de la muestra. Hemos comprobado que la anisotropía es debida al efecto de una capa superficial, puesto que al introducir la muestra recocida en una disolución ácida, la anisotropía magnética desaparece. Además, la inducción de la anisotropía perpendicular, no se observa si el tratamiento se realiza en atmósfera reductora de H_2 como muestra la Fig. 3.10. Todo ello parece apuntar a que la causa real de esta anisotropía sean óxidos en la superficie de la muestra.

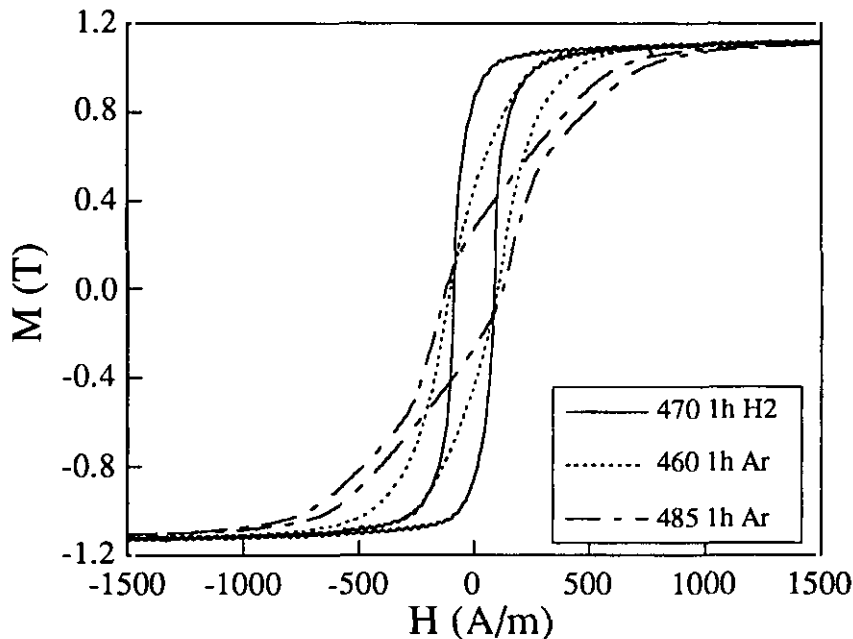


Figura 3.10. Ciclos de histéresis, para las muestras recocidas en atmósfera de Ar a 460 y 485°C y recocida en atmósfera de H_2 a 470 °C.

Recocido 520

El tratamiento térmico a 520 °C, para el cual se produce la cristalización de la matriz residual amorfa, afecta drásticamente al comportamiento magnético del material. Por un lado se observa un nuevo crecimiento en M_s hasta 1.25 T provocado por un aumento de la fracción cristalizada de la fase α -Fe (37%) durante esta segunda etapa de la cristalización.

Por otro, la precipitación de los compuestos de B (Fe_3B), de alta anisotropía magnética, trae consigo un nuevo endurecimiento magnético, aumentando el campo coercitivo hasta 33 Oe. Este proceso también se ha observado en los materiales nanocristalinos con contenido de Si ⁴⁹.

3.4.4. Magnetostricción

La medida de la constante de la magnetostricción de saturación, a través del método de resonancia ferromagnética modulada por tensión (SMFMR) y su dependencia con la temperatura de recocido se muestra en la Fig. 3.11. En el experimento, se ha aplicado una tensión uniaxial de $8 \cdot 10^5$ Pascales en el plano de la cinta según la dirección del eje y el campo magnético continuo es paralelo a la tensión.

La evolución estructural que tiene lugar durante el proceso de cristalización, va acompañada de una disminución de la constante de magnetostricción, que pasa de valer $18 \cdot 10^{-6}$ en el estado amorfo a $5 \cdot 10^{-6}$ en la muestra recocida a 485 °C. Este descenso de la constante de magnetostricción durante la primera etapa de cristalización (recocidos 435-485°C) puede ser explicado, si consideramos que la magnetostricción macroscópica es la suma de dos contribuciones, una procedente de la fase cristalina de α -Fe y la otra de la fase amorfa, según la expresión^{ref##Herzer, Antonio:}

$$\lambda_s = \lambda_s^{\alpha-Fe} v^{\alpha-Fe} + \lambda_s^{amorf} v^{amorf} \quad (3.2)$$

En una primera aproximación podemos considerar que la magnetostricción de la fase amorfa no cambia tras los distintos recocidos y puesto que, la constante de magnetostricción del α -Fe es negativa ($\lambda_s = -9 \cdot 10^{-6}$ Ref##), la cristalización del α -

Fe provocará que λ_s decrezca proporcionalmente al volumen de α -Fe presente en la aleación.

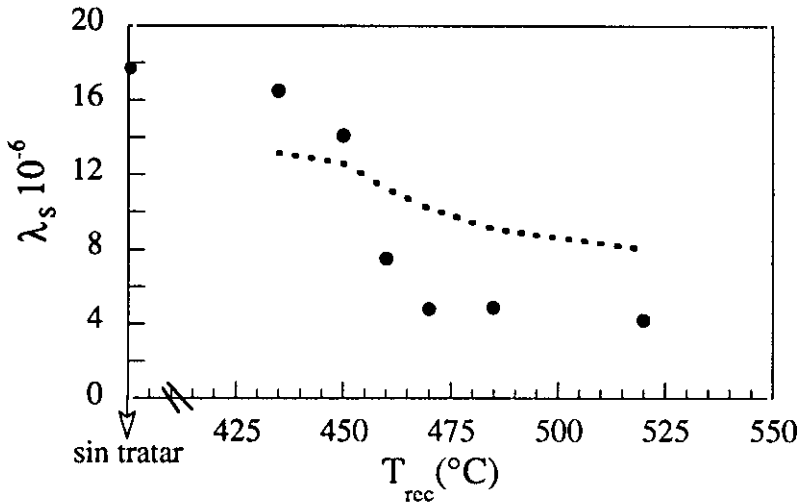


Figura 3.11. Dependencia de la magnetostricción de saturación con la temperatura de recocido. Los puntos son las medidas experimentales y el trazo discontinuo es la línea teórica.

La línea de trazo discontinuo de la Fig. 3.11 representa la estimación teórica, calculada utilizando los volúmenes relativos de las distintas fases presentes en la muestra, obtenidos a partir de los experimentos Mössbauer y suponiendo un valor constante con la temperatura de recocido de la constante de magnetostricción de la matriz amorfa. Aunque la forma de la curva es similar, esto es, la bajada abrupta aparece tanto en la curva teórica como en la experimental para el mismo intervalo de temperaturas, en los resultados experimentales λ_s decrece más de lo que se predice por la contribución de la fase α -Fe. Esto sugiere que los cambios que tienen lugar en la zona amorfa, también están provocando una disminución de λ_s .

En la aleación de Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁, la constante de magnetostricción pasa de valer $20 \cdot 10^{-6}$ en el estado amorfo sin tratar a anularse prácticamente tras recocer a 550 °C, durante 1h y alcanzarse el estado nanocristalino⁵⁷. En cambio en la aleación estudiada, esta disminución no es tan rotunda aunque si observa una disminución con respecto al estado amorfo. En la aleación Fe₇₇B₁₉Cu₁Nb₃ existirá por lo tanto, una contribución no nula de origen magnetoelástico a la anisotropía magnética microscópica.

3.4.5. Discusión

En el presente apartado, nos limitaremos a discutir la correlación entre el comportamiento magnético en la aleación Fe₇₇B₁₉Nb₃Cu₁ tras los distintos recocidos, y los cambios estructurales, haciendo referencias comparativas a los nanocristales Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁.

Como se describió en la sección 3.4.3., la aparición de una estructura nanocristalina que coexiste con una fase amorfa, no conlleva en estos materiales una mejora de las propiedades magnéticas blandas. Este fenómeno puede ser comprendido, de modo sencillo, haciendo algunas consideraciones sobre la longitud de correlación de canje, L , y su relación con el tamaño de grano, d .

La longitud de correlación de canje es función de las constantes locales magnéticas de canje A , de anisotropía D y del tamaño de grano o longitud en la cual los ejes fáciles de anisotropía pueden estar orientados según distintas direcciones.

En el caso en que L sea mucho mayor que d , la anisotropía magnética macroscópica se promedia según el modelo de anisotropía al azar⁵⁹, y L se puede escribir como

$$L = \frac{16A^2}{9D^2d^3} \quad (3.3)$$

En cambio si $L < d$, la anisotropía magnética macroscópica es igual a la local y L viene dado por:

$$L = \sqrt{\frac{A}{D}} \quad (3.4)$$

Si tomamos $A=10^{-11}\text{Jm}^{-1}$, valor típico de los vidrios metálicos ferromagnéticos, y para el $\alpha\text{-Fe}$, $D=4.5 \cdot 10^4\text{Jm}^{-3}$, L (según 3.4) toma un valor igual a 15 nm. El tamaño medio de grano obtenido a partir de los difractogramas de rayos -X para las muestra recocidas entre 435 y 485°C es del orden de 20 nm, valor que es mayor que L . Esto origina que la propiedad magnética local que gobierna el comportamiento magnético sea la anisotropía magnetocristalina de los distintos granos, impidiéndose el proceso de ablandamiento magnético durante la nanocristalización. El campo

coercitivo del Fe policristalino comercial es igual a 1Oe, valor semejante al de las muestras nanocristalinas estudiadas.

De los estudios realizados, podemos apuntar dos factores que juegan un papel negativo, en el caso de Fe₇₇B₁₉Nb₃Cu₁, en comparación con los materiales nanocristalinos, que contienen Si, como Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ en los que la aparición del estado nanocristalino sí va acompañado de una mejora de las propiedades magnéticas blandas. Estos son:

- La constante de anisotropía magnetocristalina de los cristales de α -Fe(Si) es unas cinco veces menor que la constante del α -Fe. ($D_{\alpha\text{-Fe(Si)}}=8 \cdot 10^3 \text{Jm}^{-3}$)
- El tamaño medio de grano de α -Fe(Si), en torno a 10 nm, es aproximadamente la mitad que el de los granos de α -Fe.

La diferencia de valores tanto del tamaño medio de grano como de la constante de anisotropía, se traduce en distintos valores de L , para los granos cristalinos.

- $L_{\alpha\text{-Fe}}=15 \text{ nm}$ en Fe₇₇B₁₉Nb₃Cu₁, ,
- Según la ecuación (3.1), $L_{\alpha\text{-Fe(Si)}}=2777 \text{ nm}$. en Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁.

$L_{\alpha\text{-Fe(Si)}} \gg L_{\alpha\text{-Fe}}$, lo cual explica la diferencia de comportamiento magnético entre ambos materiales.

Un parámetro importante es la relación entre la longitud de correlación de canje y el tamaño de grano, L/d . Un mismo valor de este cociente, implicaría en principio, propiedades magnéticas blandas similares. Ya que el valor de la anisotropía magnética, de los granos no puede variarse, por tratarse de α -Fe, se trataría de modificar las dimensiones de los granos cristalinos, de manera que se cumpliera

$$d_{\alpha\text{-Fe}} = 0.42d_{\alpha\text{-Fe(Si)}} \quad (3.3)$$

La inhibición del crecimiento de los granos durante el proceso de cristalización, depende de la estabilidad térmica de la matriz amorfa que los rodea. Si la temperatura de la segunda cristalización, durante la que precipitan los compuestos de B aumenta, cabe esperar que se limite el crecimiento de los granos a costa de los Fe presentes en la matriz. Debido al papel estabilizador del Nb, una posible vía de

reducción del tamaño de grano, podría ser aumentar el contenido de Nb en la muestra.

Capítulo 4.

***Estudio de las propiedades
magnéticas y estructurales de
aleaciones $Fe_{77}(BNb)_{21}Cu_1$***

En el capítulo anterior concluimos que era posible obtener una estructura nanocristalina a partir de la aleación inicialmente amorfa $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, cuando la muestra era sometida a tratamientos térmicos por encima de la primera temperatura de cristalización. Sin embargo la aparición de granos nanocristalinos en la matriz amorfa, no conlleva mejoras de las propiedades magnéticas blandas con respecto al estado inicial amorfo.

El endurecimiento magnético observado tras la nanocristalización indica que la anisotropía magnetocristalina macroscópica determina el comportamiento magnético del material. El origen de este comportamiento reside en que el tamaño medio de grano de la fase nanocristalina de $\alpha\text{-Fe}$ (25-20 nm) es mayor que la longitud de correlación de canje ferromagnético (15 nm).

En el capítulo 4, estudiaremos, los efectos que se producen en el proceso de cristalización y en las propiedades magnéticas, cuando aumentamos el contenido de Nb de la aleación. En un primer momento, haremos un estudio del estado amorfo de la serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x = 3, 4, 5, 6$ y 7 . En la siguiente sección analizaremos la influencia de los distintos contenidos de Nb y B en los procesos de cristalización del material, mediante la técnica DSC. Por último, nos centraremos en la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$ y estudiaremos la correlación entre los cambios estructurales que tienen lugar durante la cristalización y el comportamiento magnético del material.

4.1 Materiales empleados

Se han obtenido aleaciones amorfas ferromagnéticas por el método del enfriamiento ultrarrápido, usando los mismos parámetros de fabricación descritos en el capítulo 3 y cuya composición nominal en tanto por ciento atómico, viene dada por:

$\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x = 3, 4, 5, 6$ y 7 .

El material se obtiene en forma de cintas de sección aproximada de 20 μm de espesor por 1mm de ancho. La naturaleza amorfa del material ha sido confirmada

por la presencia del característico halo amorfo en los diagramas de difracción de rayos X.

4.2 Estudio del estado amorfo

Las muestras sin tratar se han caracterizado, por medio de la técnica de espectroscopía Mössbauer, de la medida de los ciclos de histéresis en régimen cuasi estático y de la constante de magnetostricción de saturación. Como veremos, tanto el campo magnético hiperfino medio, como la imanación de saturación y la constante de magnetostricción, dependen fuertemente del contenido de Nb y de B en la muestra.

4.2.1 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer consisten en seis líneas anchas debidas al carácter amorfo y ferromagnético de las muestras sin tratar, tanto los espectros experimentales como los ajustes se presentan en la Fig. 4.1. En La tabla 4.1 se muestran los parámetros hiperfinos resultantes del ajuste teórico.

Tabla 4.1. Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de la serie Fe77B22-xNb_xCu₁, con x= 3, 4, 5, 6 y 7 y sin tratar .

MUESTRA	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)	I_s^* (mms ⁻¹)	D_{21} (mms ⁻¹)
Fe77B ₁₉ Nb ₃ Cu ₁	20.6	0.044	1.1
Fe77B ₁₈ Nb ₄ Cu ₁	18.7	0.028	1.0
Fe77B ₁₇ Nb ₅ Cu ₁	16.0	0.024	0.6
Fe77B ₁₆ Nb ₆ Cu ₁	13.5	0.035	0.4
Fe77B ₁₅ Nb ₇ Cu ₁	10.9	0.02	0.5

* I_s está referido al cero de velocidades del espectro del Fe metálico.

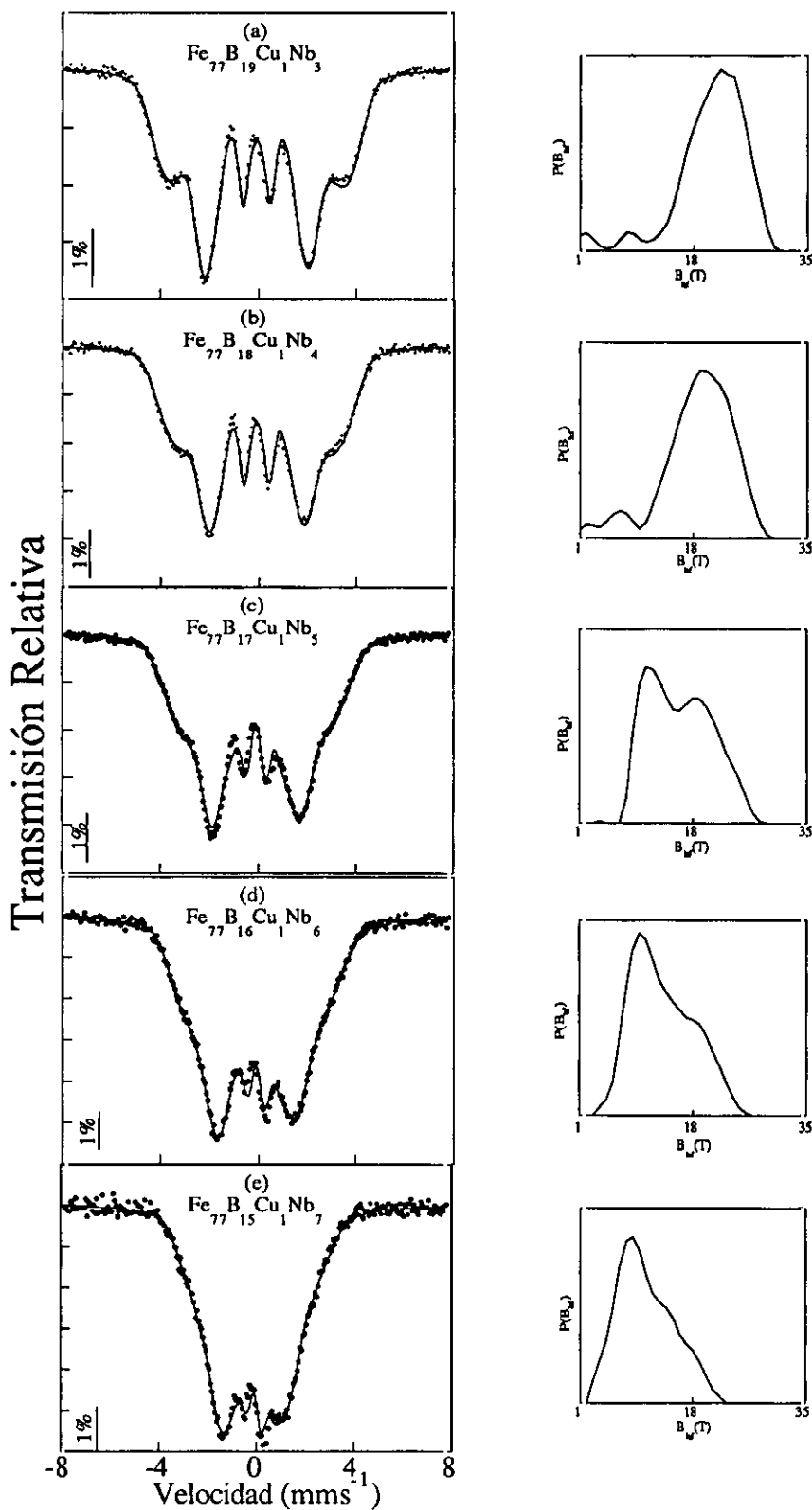


Figura 4.1. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x=3, 4, 5, 6$ y sin tratar.

La distribución de campos hiperfinos se traslada hacia campos menores a medida que el contenido en Nb aumenta (ó disminuye el de B), y esto se traduce en los espectros experimentales en un solapamiento de las seis líneas de absorción resonante (Fig. 4.1 (d) y (c)), indicando un debilitamiento del carácter ferromagnético de la muestra a temperatura ambiente. Una posible explicación de este fenómeno podría ser una disminución de la temperatura de Curie dependiendo del contenido en B y Nb de las muestras. Este punto se analizará en el capítulo 6 mediante medidas magnéticas a alta temperatura.

En la figura 4.2 se ha representado el campo hiperfino medio en función del porcentaje de Nb. $\langle B_{hf} \rangle$ decrece linealmente y de modo significativo a medida que en la composición de la muestra es más rica en Nb y pobre en B, en un principio no está claro cual es el elemento que favorece dicho comportamiento. Cabe esperar que el Nb juegue un papel decisivo y preponderante respecto al B, ya que la evolución del campo hiperfino con % B estudiada en la serie $Fe_{96-x}B_xCu_1Nb_3$ ($x=19,20, 22.5$ y 25) del capítulo 3 (pg##) no era tan fuerte.

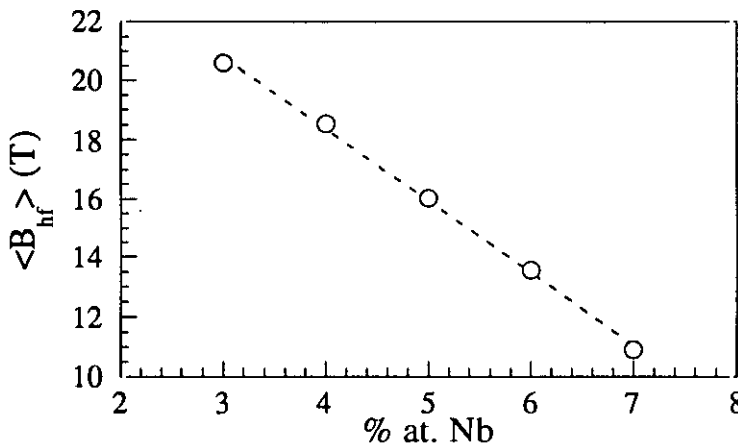


Figura 4.2. Dependencia del campo magnético hiperfino medio, $\langle B_{hf} \rangle$, con el contenido en Nb.

En el capítulo 3, vimos como el desplazamiento isomérico de las aleaciones amorfas $Fe_{96-x}B_xCu_1Nb_3$ ($x=19,20, 22.5$ y 25) decrecía con el contenido de B en la muestra. En la serie objeto de estudio en el presente capítulo, el desplazamiento isomérico muestra la misma tendencia a disminuir con el contenido en B.

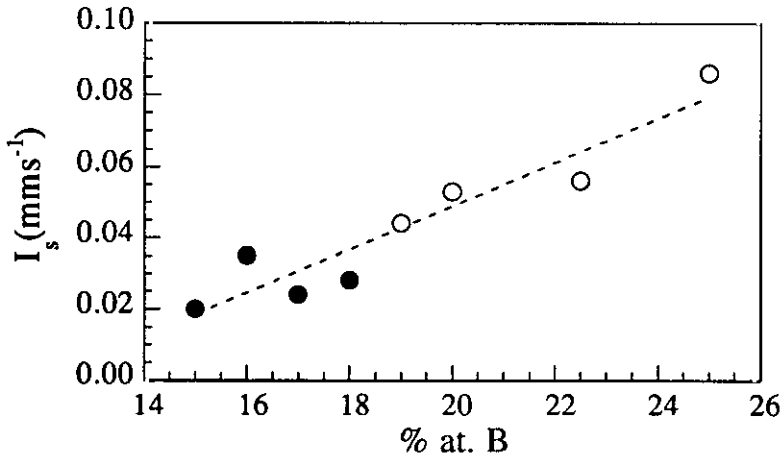


Figura 4.3. Dependencia del desplazamiento isomérico con el contenido en B. Los puntos huecos pertenecen a la serie Fe_{96-x}B_xNb₃Cu₁, con x= 19, 20, 22.5 y 25. Los puntos llenos corresponden a la serie Fe₇₇B_{22-x}Nb_xCu₁, con x= 3, 4, 5, 6 y 7.

La figura 4.3, en la que se han empleado los datos de la serie estudiada en el capítulo 3 (puntos huecos) y la serie que se estudia en el presente capítulo (puntos llenos), sugiere que el desplazamiento isomérico presenta un mismo comportamiento lineal decreciente con el contenido de B para ambas series.

4.2.2. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente

En la tabla 4.2 se resumen los valores de las propiedades magnéticas obtenidas apartir los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para todo el rango de composiciones.

Los valores del campo coercitivo entre 1.5 y 5 A/m revelan la naturaleza de material magnético blando de las aleaciones estudiadas. Por otro lado la imanación de saturación experimenta grandes cambios en las muestras estudiadas. Como puede verse en la Fig. 4.4., M_s a temperatura ambiente disminuye fuertemente y de modo lineal a medida que se aumenta el contenido en Nb. El comportamiento lineal de la imanación de saturación ya se reflejó en el comportamiento lineal del campo magnético hiperfino medio de los resultados Mössbauer y también en este caso,

el origen de la disminución de momento magnético a temperatura ambiente podría ser una fuerte disminución de la temperatura de Curie con el contenido de Nb.

Tabla 4.2. Propiedades magnéticas en estado amorfo.

MUESTRA	$M_s(T)$	$H_c(A/m)$	$M_r(T)$
Fe ₇₇ B ₁₉ Cu ₁ Nb ₃	1.03	2.4	0.3
Fe ₇₇ B ₁₈ Cu ₁ Nb ₄	0.87	4.8	0.31
Fe ₇₇ B ₁₇ Cu ₁ Nb ₅	0.77	1.6	0.23
Fe ₇₇ B ₁₆ Cu ₁ Nb ₆	0.61	1.6	0.2
Fe ₇₇ B ₁₅ Cu ₁ Nb ₇	0.54	2.4	0.2

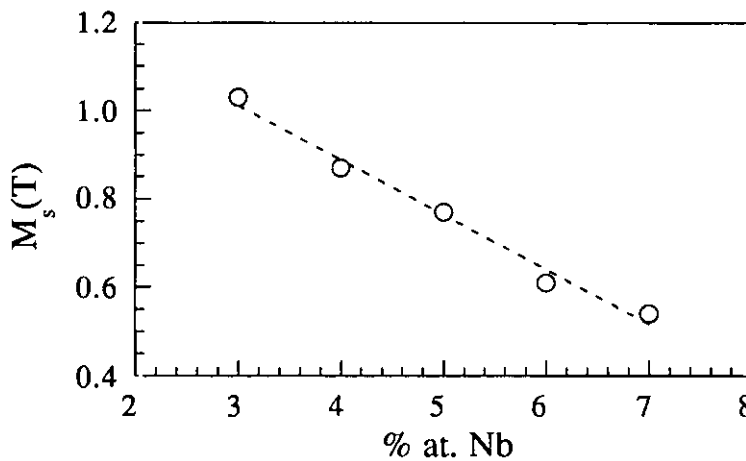


Fig. 4.4. Dependencia de la imanación de saturación a temperatura ambiente con el contenido de Nb en el estado amorfo.

4.2.3. Magnetostricción

La medida de la constante de magnetostricción de saturación se ha llevado a cabo a través de la técnica de resonancia ferromagnética modulada por tensión (SMFMR). En el experimento, se ha aplicado una tensión uniaxial de $8 \cdot 10^5$ Pascales en el plano de la cinta según la dirección del eje y el campo magnético continuo es paralelo a la tensión.

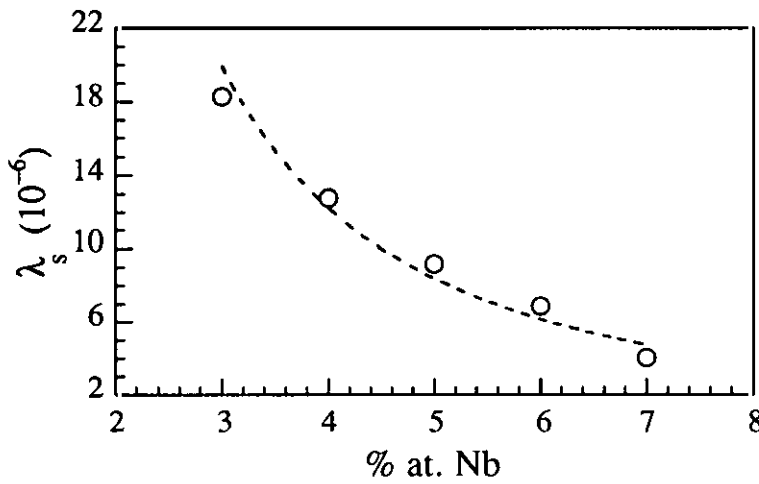


Figura 4.5. Dependencia de la constante de magnetostricción de saturación con el contenido de Nb en el estado amorfo.

Los resultados experimentales se muestran en la Fig. 4.5, en ellos puede observarse que la constante de magnetostricción disminuye con el contenido de Nb en la muestra, variando de $18.3 \cdot 10^{-6}$ a $4 \cdot 10^{-6}$ cuando el contenido de Nb lo hace de un 3% a un 7%.

En los materiales amorfos basados en Fe, la constante de magnetostricción de saturación es función del cuadrado de la imanación de saturación. (Ref##), esta ley la siguen también las muestras estudiadas como puede apreciarse en el ajuste de la Fig. 4.6.

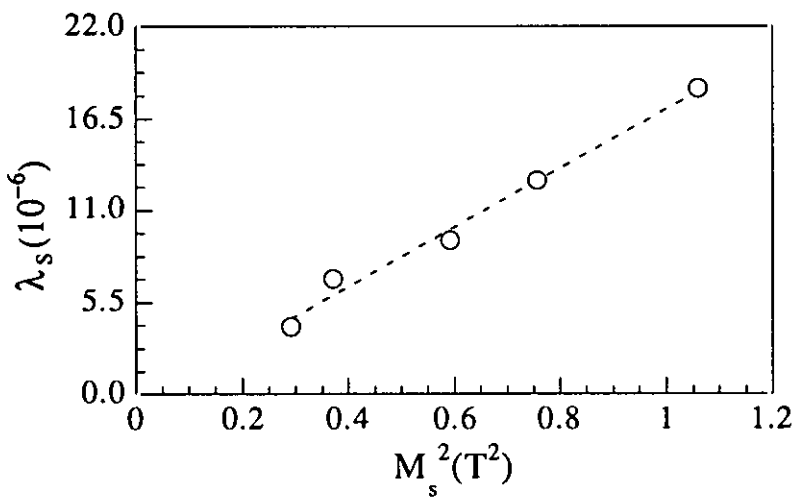


Figura 4.6. Dependencia lineal de la constante de magnetostricción con el cuadrado de la imanación de saturación.

Hasegawa y col. (Ref##), en un trabajo sobre la influencia del Nb en la constante de magnetostricción en aleaciones de Fe-Si-B-Nb y Fe-B-Nb, encontraron también que λ_s decrecía monótonamente con el contenido de Nb. Además el valor de la pendiente de la recta de la figura 4.6, $a=\lambda_s/M_s^2$, $a=1.8 \cdot 10^{-5} \text{ (T}^{-2})$ ó $8.7 \cdot 10^{-10} \text{ (g}^2\text{emu}^{-2})$ es similar al medido por ellos, $a=7 \cdot 10^{-10} \text{ (g}^2\text{emu}^{-2})$ en la serie (Fe_{0.95}Nb_{0.05})₂Si₈₈₋₂B₁₂.

4.3 Estudio Calorimétrico.

La influencia de las concentraciones de Nb y B en la cristalización de los materiales inicialmente en estado amorfo, se ha seguido mediante la técnica de DSC.

En la Fig. 4.7, se representan los termogramas realizados en un rango de temperatura desde 300 hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y bajo flujo de atmósfera de argón. Las temperaturas a las que se inician los procesos de cristalización (T_{ix}) y la separación térmica entre los procesos (ΔT_{xi}) se encuentran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados de DSC

MUESTRA	$T_{ix} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{2x} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta T_x \text{ (}^\circ\text{C)}$
Fe ₈₀ B ₂₀	449		
Fe ₇₇ B ₁₉ Cu ₁ Nb ₃	467	577	110
Fe ₇₇ B ₁₈ Cu ₁ Nb ₄	478	629	151
Fe ₇₇ B ₁₇ Cu ₁ Nb ₅	490	664	174
Fe ₇₇ B ₁₆ Cu ₁ Nb ₆	488	700	212
Fe ₇₇ B ₁₅ Cu ₁ Nb ₇	497	> 700	

El termograma (Fig.4.7 (a)) que corresponde al Fe₈₀B₂₀, presenta como ya vimos, un único pico exotérmico que se inicia a la temperatura de 449 °C. Esta curva se toma como referencia para el resto de los termogramas.

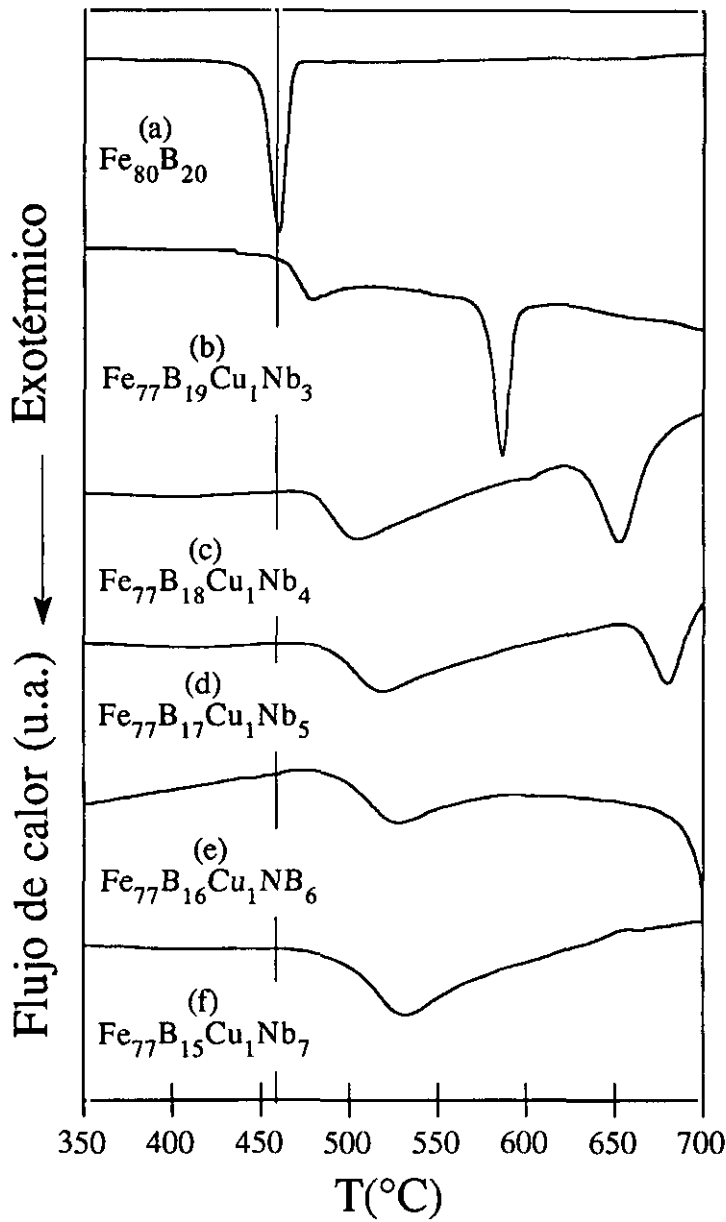


Figura 4.7: Curvas DSC para distintas muestras amorfas, obtenidas a una velocidad de 20°C/min y bajo flujo de Argón

La presencia del Cu y el Nb en las aleaciones amorfas de Fe-B provoca que el proceso de cristalización se separe en dos etapas activadas con distinta energía térmica, como ya se estudió en el capítulo 3, a partir de los termogramas realizados a la serie $Fe_{96-x}B_xNb_3Cu_1$. En esta serie, en la que se fijó en un 3% el contenido de Nb, vimos que a medida que se disminuía el contenido en B, decrecía

la temperatura de cristalización de la primera etapa y que sin embargo, el segundo pico de cristalización aparecía prácticamente siempre a la misma temperatura.

Un contenido creciente de Nb en estos materiales conduce a que sea necesario comunicar una mayor energía térmica para desencadenar la cristalización del material, es decir, el Nb tiene un papel estabilizador del estado amorfo. El desplazamiento de las temperaturas de cristalización hacia altas temperaturas ocurre para los dos picos de cristalización, no obstante, el retraso térmico es mayor en la segunda cristalización como ponen de manifiesto los valores crecientes de la separación térmica entre ambos procesos, ΔT_x .

La forma de las curvas de los termogramas cambia visiblemente cuando el contenido de Nb pasa de ser un 3% a un 4%. Para las muestras con Nb>3, ambos picos son anchos y achatados. Este hecho, que también se ha observado en las aleaciones nanocristalinas que contienen Si⁴⁸, sugiere una cinética de cristalización más lenta, causada probablemente, por un decrecimiento sustancial del ritmo de crecimiento de los granos cristalinos.

Durante el resto del capítulo nos centraremos en el estudio de la aleación Fe₇₇B₁₈Cu₁Nb₄, analizaremos los cambios estructurales y magnéticos provocados por el proceso de cristalización del material, y haremos referencia a los resultados del capítulo 3 en relación a la aleación Fe₇₇B₁₉Cu₁Nb₃. Ambas muestras difieren composicionalmente tan solo en un 1% de su contenido en Nb y B.

4.4 Estudio de la aleación Fe₇₇B₁₈Nb₄Cu₁

Las muestras inicialmente amorfas se han sometido a distintos tratamientos térmicos isotérmicos durante una hora un rango de temperaturas entre 405 y 700 °C, con el fin de seguir gradualmente el proceso de cristalización del material. Así se han obtenido muestras que difieren tanto en las fases como en las fracciones cristalizadas. Experimentalmente se ha encontrado, que estos materiales (con mayor contenido en Nb) presentan una tendencia extrema a oxidarse. En un primer momento los recocidos se hicieron en atmósfera de Ar, y posteriormente, para intentar reducir la oxidación, se recurrió a realizarlos en ampollas cerradas al vacío.

4.4.1. Difracción de Rayos X

Los difractogramas de las muestras sin tratar y recocidas a diferentes temperaturas se han obtenido barriendo el ángulo 2θ entre 20 y 120° , con un paso de 0.02° y un permanencia en cada paso de 10 s y se encuentran representados en la Fig. 4.8.

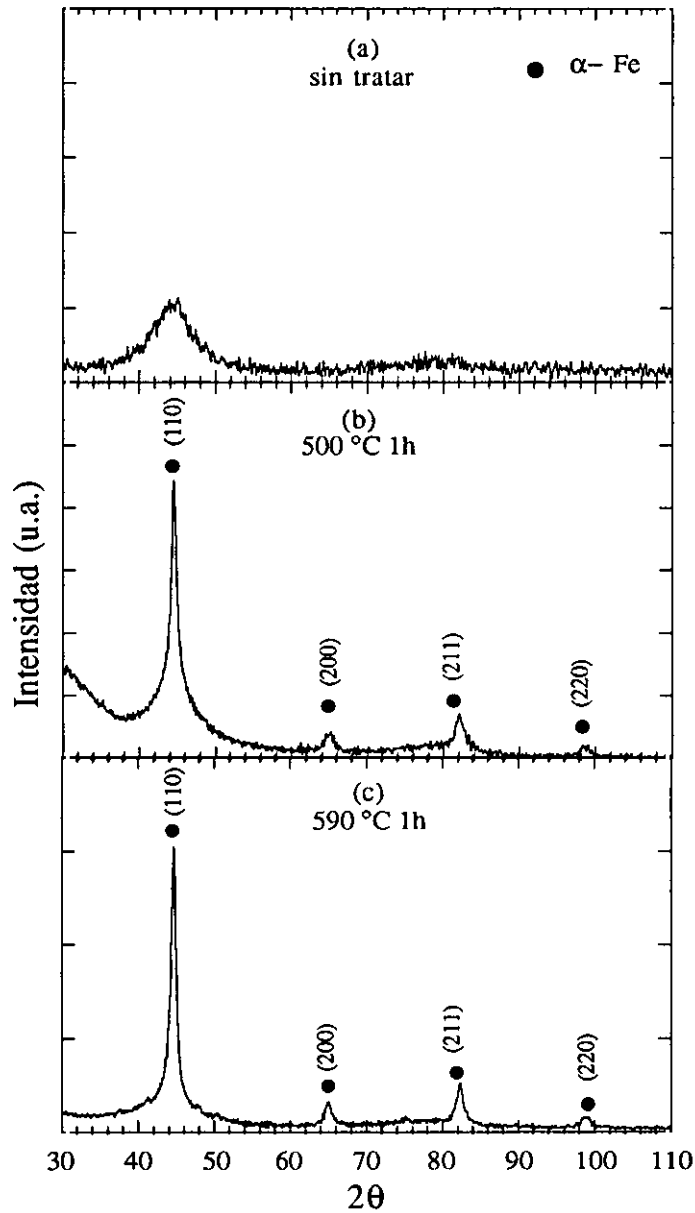


Figura 4.8. Difractogramas de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Cu}_1\text{Nb}_4$ sin tratar (a) y recocida (1h) a 500 (b) y 590°C (c).

Sin tratar

En el difractograma de la muestra sin tratar (Fig. 4.8 (a)) consiste en un característico halo amorfo que confirma el estado inicial amorfo del material.

Recocidos 455-590 °C

Para este rango de temperaturas tiene lugar la primera cristalización correspondiente al primer pico exotérmico del termograma DSC (Fig. 4.7 (c)). Los máximos de difracción, que pueden observarse en la Fig. 4.8 (b) y (c), se han asignado la fase α -Fe. El inicio de la cristalización ocurre para recocidos a 455 °C y no aparecen nuevos máximos de difracción para recocidos realizados a temperaturas en el rango especificado. En la figura se representan los difractogramas de muestras recocidas a 500 (b) y 590 (c), dónde además de la fase de α -Fe, se observa un resto del halo amorfo que procede de la región intergranular y cuya área disminuye con la temperatura de recocido.

Pero quizás, el resultado más sorprendente es el hecho de que los máximos de difracción se han ensanchado notablemente en relación con aquellos correspondientes a la aleación nanocristalizada con un 3% de Nb, estudiada en el capítulo 3. Un aumento de la anchura de los máximos de difracción se traduce en una disminución en el tamaño del grano cristalino. En la Fig.4.9 se ha representado la evolución del tamaño de grano, d , con la temperatura de recocido, T_{rec} , en el rango entre 460 y 590 °C para los tratamientos realizados en vacío.

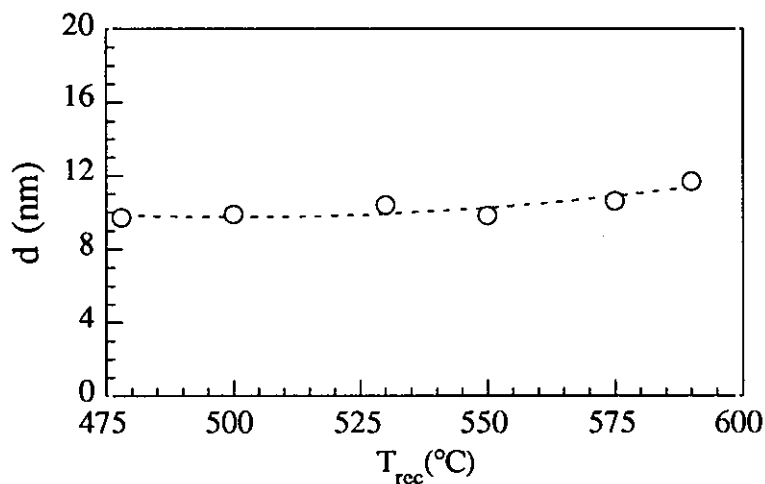


Figura 4.9. Evolución del tamaño de grano de la fase α -Fe, con la temperatura de recocido (460-590 °C).

Se ha encontrado que d toma valores entre 9 y 12 nm aumentando ligeramente con la temperatura de recocido. Así pues, modificar en un 1% el contenido de Nb de la aleación trae consigo una reducción del tamaño medio de grano de la fase α -Fe de 20 nm a 10 nm. Estos valores de tamaño de grano medio son similares a los de α -Fe(Si) de las aleaciones nanocristalinas con Si⁴⁴.

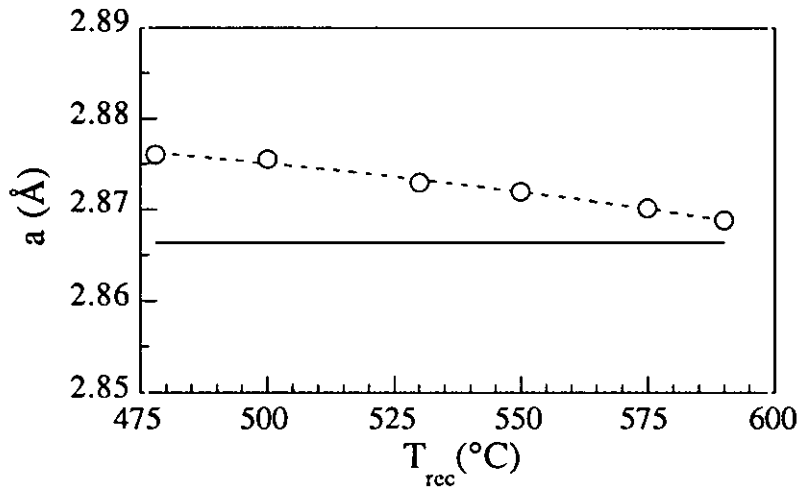


Figura 4.10. Evolución del parámetro de red de la fase α -Fe con T_c (460-590 °C). La línea continua representa el valor del parámetro de red ($a=2.8664$ Å) de una fase pura de α -Fe.

La evolución del parámetro de red, a , de la fase α -Fe con la temperatura de recocido se muestra en la Fig. 4.10. La línea continua representa el valor del parámetro de red ($a=2.8664$ Å) de una fase pura de α -Fe. El parámetro de red experimental es ligeramente superior al valor correspondiente al α -Fe puro y va aproximándose para temperaturas mayores de recocido. De nuevo, como en la aleación Fe₇₇B₁₉Nb₃Cu₁ encontramos un parámetro de red distinto al de la fase pura, pero esta vez las temperaturas mayores de recocidos conducen a un acercamiento a la fase pura.

Recocidos 600-700

Tratamientos térmicos a temperaturas por encima de 600 °C dan lugar a la aparición de nuevas fases cristalinas. Esta segunda etapa de cristalización está relacionada con el segundo pico exotérmico del diagrama DSC (Fig. 4.7 (c)). En la Fig. 4.11 se muestran los difractogramas de las muestras recocidas a 650 (a) y 700 (c).

Los difractogramas muestran que junto a la fase ya identificada de $\alpha\text{-Fe}$ (●), aparecen nuevas reflexiones. En la muestra recocida a 650°C se ha identificado la fase cúbica Fe_{26}B_6 (▼). En la muestra recocida a 700°C se han encontrado además del Fe_{26}B_6 trazas de Fe_3B tetragonal (◆).

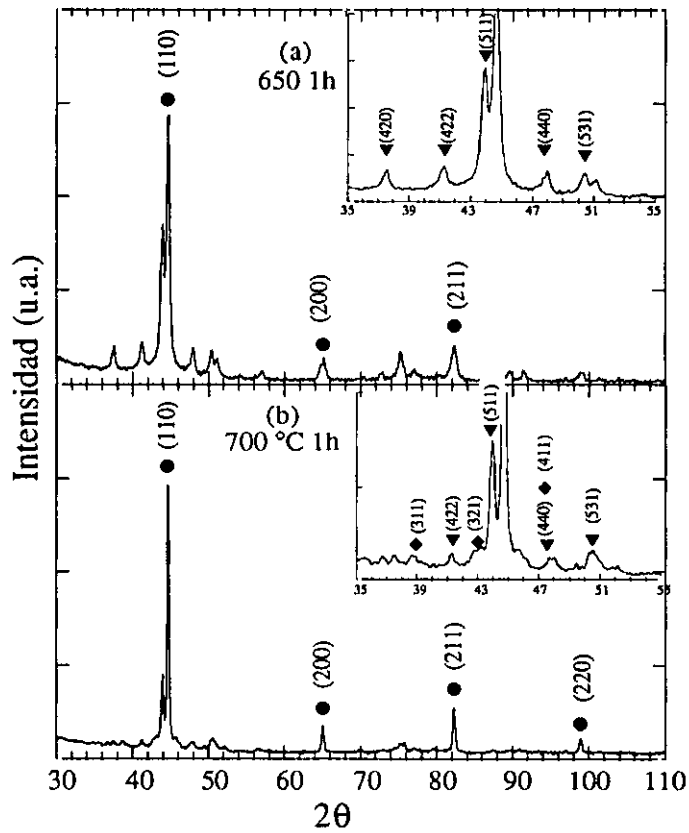


Figura 4.11. Difractogramas de $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_4$ recocida a 650°C (a) y 700°C (b). En los insertos se muestran las reflexiones asignadas a compuestos de Fe-B (▼ Fe_{26}B_6 y ◆ Fe_3B). Las reflexiones de la fase $\alpha\text{-Fe}$ se señalan con el símbolo ●.

Por otro lado, los granos cristalinos de la fase $\alpha\text{-Fe}$ aumentan su tamaño para estas altas temperaturas de recocido. En la muestra recocida a 600°C $d=24$ nm, mientras $d=44$ nm para recocidos a 650°C y $d=80$ nm a 700°C .

4.4.2. Espectroscopía Mössbauer

Con el fin de profundizar en el estudio de los cambios locales estructurales que tienen lugar en la muestra en las diferentes etapas de su cristalización se ha llevado a cabo espectroscopía Mössbauer. Los experimentos se han realizado a temperatura ambiente para muestras sin tratar y en el rango de temperaturas de recocido entre 460 y 700 °C.

En la Fig. 4.12 se han seleccionado espectros Mössbauer correspondientes a muestras sin tratar y recocidas a 470, 590 y 700 °C. Las distribuciones de campo hiperfino de la derecha de la figura corresponden a la fase amorfa. Las distintas componentes del espectro se muestran en trazo continuo en la parte superior de cada figura.

Sin tratar

El espectro de la muestra sin tratar es típico de una estructura desordenada y ha sido ajustado por medio de una distribución de campos hiperfinos cuyo valor medio es igual a 18.4 T (Tabla 4.4). El valor de la intensidad relativa de las líneas 2 con respecto a la 1 ($I_{21}=1$) indica que el campo magnético hiperfino presenta una orientación preferencial en el plano de la cinta.

Recocidos 450-590 °C

Los espectros de las muestras parcialmente cristalizadas son la suma de tres contribuciones diferentes, que indican que los átomos de Fe pueden encontrarse en tres fases:

- un sextete: fase ferromagnética cristalina.
- un sextete ancho : fase amorfa ferromagnética
- un doblete: fase no ferromagnética

Un resumen de la evolución de los parámetros hiperfinos teóricos y de las áreas resonantes relativas en función de la temperatura de recocido (460-590°C) puede encontrarse en la tabla 4.4.

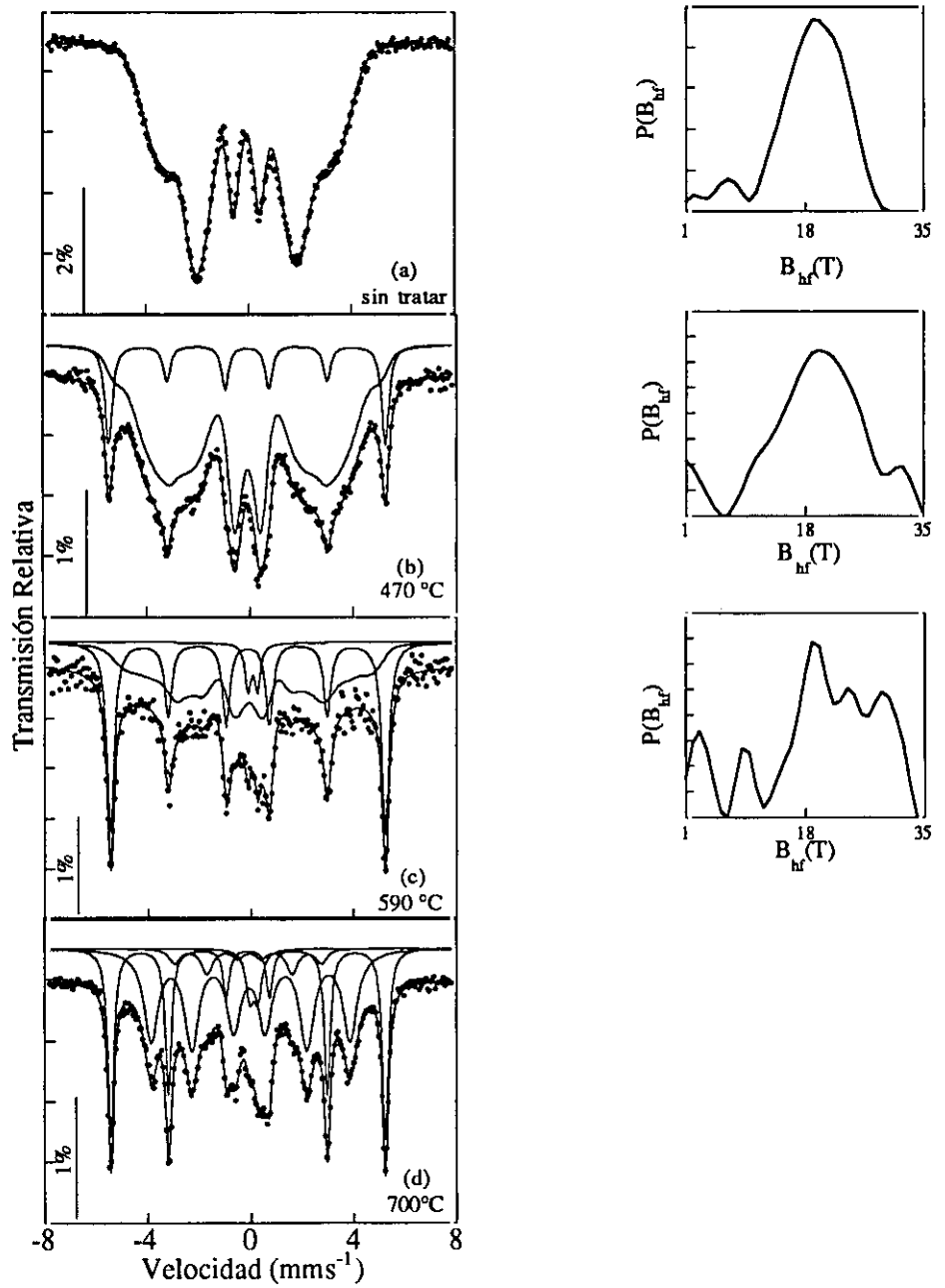


Figura 4.12 Espectros Mössbauer del $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Cu}_1\text{Nb}_4$ sin tratar(a) recocido a 470 b), 590(c) y 700 °C (c)

Tabla 4.4. Evolución de los parámetros hiperfinos del Fe77B18Cu1Nb4
con tratamientos térmicos entre 460-590 °C

T _{rec} (°C)	Fase	*I _s (mms ⁻¹)	**B _{hf} (T)	Q(mms ⁻¹)	Ra(%)	I ₂₁	w(mms ⁻¹)
sin tratar	amorf. ferr	0.03	18.4		100	1	
460	amorf. ferr	0.02	19.6		92	0.44	
	α-Fe	0	33.2		8	0.35	0.28
470	amorf. ferr	0.026	19.4		86	0.27	
	α-Fe	0	33.2		14	0.36	0.33
500	amorf. ferr	0.05	21		75	0.41	
	α-Fe	0	33.2		17	0.35	0.27
	no ferro	0.2		-0.33	8		0.35
530	amorf. ferr	0.03	20		62	0.2	
	α-Fe	0	33.1		28		0.31
	no ferro	0.2		-0.34	10		0.54
550	amorf. ferr	0.05	19.4		66	0.2	
	α-Fe	0	33.1		32	0.37	0.32
	no ferro	0.2		-0.32	2		0.23
575	amorf. ferr	0.03	20		64	0.27	
	α-Fe	0	33.1		32	0.33	0.30
	no ferro	0.22		-0.34	4		0.33
590	amorf. ferr	0.03	19.9		57	0.6	
	α-Fe	0	33.1		39	0.38	0.33
	no ferro			-0.36	4		0.26

* Los valores del I_s están referidos al centro del espectro del α-Fe metálico.

** B_{hf} representa para la fase amorfa el valor medio de la distribución de campos.

Las tres componentes espectrales evolucionan con los tratamientos térmicos (entre 455 y 590 °C), los aspectos más relevantes se destacan a continuación.

- *Fase cristalina ferromagnética.* La fase α-Fe aparece como un sextete de parámetros hiperfinos (B_{hf}=33.2-33.1 T e I_s=0 mms⁻¹). El valor del campo hiperfino es ligeramente superior al de α-Fe puro (B_{hf}=33.0) aproximándose a

este valor para recocidos a mayores temperaturas. Como se vio en los difracción de rayos-X, el parámetro de red experimental presentaba un comportamiento similar con la temperatura de recocido. Estos resultados apuntan a que pequeñas cantidades de Nb puedan estar presente en la celda del Fe, aproximándose a una celda α -Fe puro para las temperaturas de recocido mayores.

El volumen de fase cristalizada varía de un 8% a un 39% cuando la temperatura de recocido lo hace de 460 a 590 °C. La fracción de fase α -Fe nanocristalizada es similar la obtenida a partir de la aleación Fe₇₇B₁₉Cu₁Nb₃. La variación en el contenido de Nb no afecta al volumen cristalizado aunque si al tamaño de grano de la fase nanocristalina.

Por otra parte los valores de las intensidades relativas de las líneas ($I_{21}=0.38-0.33$) indican una textura del campo hiperfino perpendicular al plano de la muestra. La orientación preferencial perpendicular, ya se observó en la aleación Fe₇₇B₁₉Cu₁Nb₃ estudiada en el capítulo y está ligada a fenómenos de oxidación superficiales durante los tratamientos térmicos. Esta textura se reduce considerablemente llegando a desaparecer, si las muestras se introducen para recocerlas en ampollas cerradas al vacío, en estos casos I_{21} toma valores en torno a $I_{21}=0.7$ que corresponden a una distribución al azar del campo magnético hiperfino en la fase α -Fe.

- *Fase amorfa ferromagnética.* La fase amorfa intergranular da lugar a un subespectro de líneas anchas similar al encontrado en el estado amorfo sin tratar. El campo hiperfino medio de la distribución permanece aproximadamente constante para los distintos recocidos, tomando valores mayores (entorno a 20 T) a los del estado inicial amorfo .
- *Fase no ferromagnética.* Además de los subespectros correspondientes a la fase α -Fe y la fase intergranular amorfa ferromagnética, los espectros Mössbauer desvelan la presencia de una pequeña fase (4-8%) de Fe no ferromagnética. Este hecho se observa en las muestras recocidas a temperaturas mayores de 470°C (Tabla 4.4). El subespectro consiste en un doblete cuadrupolar de parámetros hiperfinos $Q=-0.33$ mms⁻¹ e $I_s=0.2$ mm⁻¹. Esta fase, que no se ha identificado mediante difracción de rayos X, podría atribuirse a zonas no ferromagnéticas en el interior de la región intergranular amorfa.

Recocidas 600-700 °C

Los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 600 °C provocan la cristalización de la región intergranular amorfa en fases de Fe-B, dando lugar a los subespectros (A), (B) y (C) de la tabla 4.4. El volumen ocupado por estas fases es de un 70% en la muestra recocida a 650 °C y de un 61% para la recocida a 700°C.

Sumada a los nuevos subespectros, la fase α -Fe, aparece como un sextete de $B_{hf}=33.0T$ y $I_s=0$, valores que coinciden con los de una fase pura. La fracción cristalizada de α -Fe no se incrementa durante la segunda etapa de cristalización, sino que disminuye ligeramente siendo de un 27% para la muestra recocida a 650°C y de 34% a 700°C.

Por último la fase no ferromagnética, sigue presente en las muestras totalmente cristalizadas, sin presentar variaciones con respecto a muestras recocidas a menor temperatura.

Tabla 4.5. Parámetros hiperfinos del Fe77B₁₈Cu₁Nb₄ para tratamientos térmicos a 650 y 700°C.

$T_{rec}(^{\circ}C)$	Fase	$*I_s(mms^{-1})$	$**B_{hf}(T)$	$Q(mms^{-1})$	$Ra(\%)$	I_{21}	$w(mms^{-1})$
650	α -Fe	0	33.0		27	0.56	0.32
	no ferro	0.24		-0.32	3		0.34
	Fe-B						
	(A)	0.05	27.2		17	0.68	0.72
	(B)	0.06	24.3		40	0.68	0.64
700	(C)	0	18.8		13	0.68	0.55
	α -Fe	0	33.0		34	0.76	
	no ferro	0.23		-0.31	5		
	Fe-B						
	(B)	0.08	23.9		54	0.93	
	(C)	0.04	17.8		7	0.57	

* I_s está referido al centro del espectro del α -Fe metálico.

4.4.3. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

La caracterización magnética a temperatura ambiente del material se ha llevado a cabo mediante la medida de ciclos de histéresis en régimen cuasi estático. La evolución de las propiedades magnéticas con los tratamientos térmicos puede seguirse en la Tabla 4.6.

Estado amorfo

La muestra sin tratar presenta una imanación de saturación baja e igual 0.87 T y un campo coercitivo pequeño de valor 5.3 A/m.

Recocidos 460-590

La cristalización de la fase α -Fe durante los recocidos provoca un aumento de M_s desde un 10% (460°C) a un 28.7% (590°C). En la Fig. 4.13 se ha representado la evolución experimental de M_s con la temperatura de recocido junto a una estimación teórica. La curva teórica se obtenido considerando dos contribuciones a M_s , una procedente de α -Fe y la segunda de la fase amorfa, según la expresión (3.1). La fracción volumétrica de la α -Fe considerada proviene de los resultados de espectroscopía Mössbauer y se ha supuesto M_s de la matriz residual amorfa igual a M_s del estado amorfo inicial.

Tabla 4.6. Evolución de las propiedades magnéticas con los tratamientos térmicos.

$T_{rec}(^{\circ}C)$	$M_s(T)$	$\Delta M_s(\%)$	M_r/M_s	$H_c(A/m)$
sin tratar	0.87		0.35	5.3
460	0.96	10.3	0.24	12.1
475	0.97	11.5	0.22	5.22
500	1.02	17.2	0.24	12.3
530	1.07	22.9	0.27	5.8
550	1.10	26.4	0.38	5.7
575	1.10	26.4	0.20	16.1
590	1.12	28.7	0.24	19.2
600	1.12	28.7	0.34	234
615	1.12	28.7	0.37	412
650	1.13	29.8	0.76	847
700	1.08	31	0.45	5285

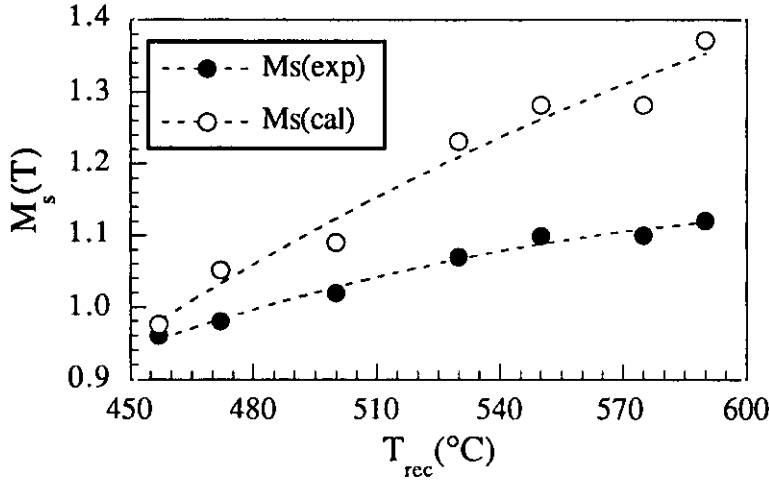


Figura 4.13 Evolución de la Imanación de saturación . Los puntos macizos representan las medidas experimentales y los huecos la evolución teórica.

Los valores teóricos, permanecen por encima de la curva experimental distanciándose más para T_{rec} mayores. La discrepancia entre los valores estimados y los experimentales de la Fig. 4.13 deben ser atribuidos al hecho de haber supuesto que M_s de la matriz amorfa no varía durante los recocidos.

En realidad los cambios composicionales que ocurren en la matriz amorfa a raíz de la precipitación de la fase α -Fe, enriquecimiento en Nb y B y empobrecimiento en Fe, deben reflejarse en una disminución de su momento magnético total. A partir del porcentaje de α -Fe se ha estimado la composición nominal en tanto por ciento atómico de la matriz residual amorfa, el resultado se muestra en la tabla 4.7.

En la sección 4.2.2, vimos que M_s de la serie amorfa Fe77B22-xNb_xCu₁, con x= 3, 4, 5, 6 y 7 es una función lineal decreciente del contenido de Nb. La imanación de saturación de la matriz residual amorfa se ha calculado suponiéndola igual a la de una muestra de la serie de la sección 4.2.2 que tuviera la misma proporción Fe: Nb (tabla 4.7). En La Fig. 4.14 se muestran los resultados de esta nueva estimación de M_s con la que se mejora la concordancia entre valores teóricos y experimentales

Tabla 4.7. Estimación de la evolución composicional y magnética con los tratamientos térmicos de la región intergranular amorfa .

T_{rec} (°C)	Composición estimada de la matriz amorfa	$M_{samor}(T)$
455	Fe _{75.5} B _{19.2} Nb _{4.3} Cu ₁	0.87
475	Fe _{74.2} B _{20.2} Nb _{4.5} Cu _{1.1}	0.83
500	Fe _{73.5} B _{20.7} Nb _{4.5} Cu _{1.2}	0.81
530	Fe _{70.7} B _{22.9} Nb _{5.1} Cu _{1.3}	0.72
550	Fe _{69.5} B _{23.9} Nb _{5.3} Cu _{1.3}	0.68
575	Fe _{69.5} B _{23.9} Nb _{5.3} Cu _{1.3}	0.68
590	Fe _{67.1} B _{25.7} Nb _{5.7} Cu _{1.4}	0.60

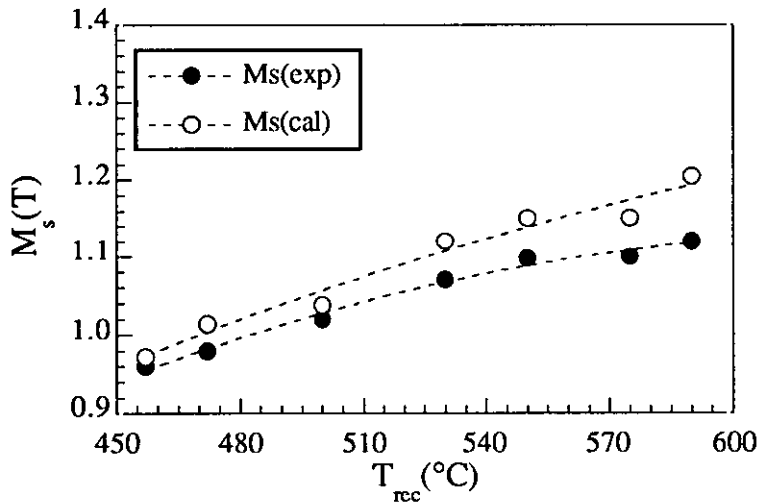


Figura 4.14 Evolución de la Imanación de saturación con la temperatura de recocido. Los puntos macizos representan las medidas experimentales y los huecos la evolución teórica considerando que una M_s de la matriz amorfa no constante.

Experimentalmente ha sido difícil obtener una evolución del campo coercitivo con la temperatura de recocido, ya que otros factores, además de la temperatura del tratamiento, influyen en el comportamiento magnético del material. La presencia de

restos de oxígeno en la atmósfera del horno, bien sea argón o vacío, durante los tratamientos térmicos produce una oxidación superficial en las muestras que se traduce en la inducción de una anisotropía perpendicular al plano de las muestras. La dependencia del campo coercitivo con la temperatura de recocido queda enmascarada por el efecto de la anisotropía perpendicular. La Fig. 4.15 muestra como el campo coercitivo para distintos tratamientos térmicos crece linealmente con el campo de anisotropía

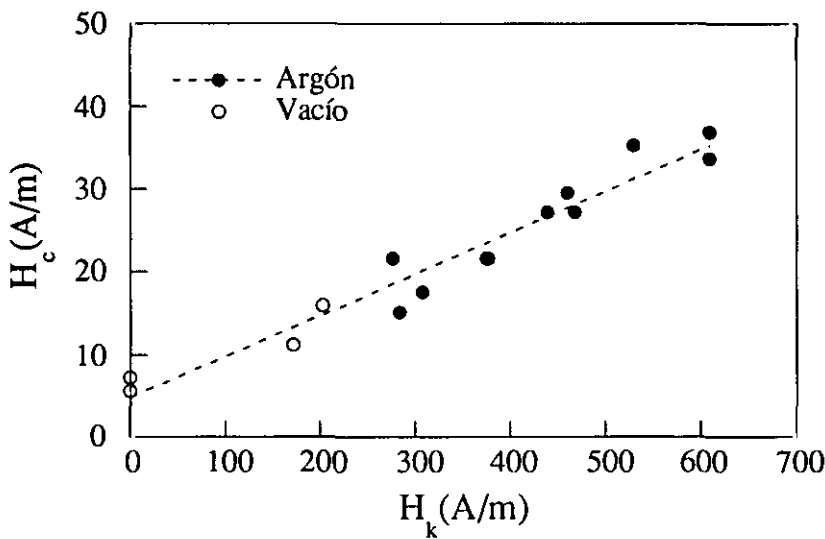


Figura 4.15 Dependencia del campo coercitivo con el campo de anisotropía para muestras recocidas a diferentes temperaturas y en atmósfera de Ar (puntos llenos) o vacío (puntos huecos).

Tratamientos térmicos realizados a la misma temperatura, pueden presentar campos coercitivos distintos, dependiendo de la inducción o no de la anisotropía perpendicular. En la Fig. 4.16 se muestra los ciclos de histéresis de dos muestras recocidas a 550 °C uno en atmósfera de Ar con impurezas de O_2 y el segundo en vacío, para las cuales el campo coercitivo toma valores de 33.6 y 5.7 A/m respectivamente. En general, los valores del campo coercitivo para las muestras recocidas entre 460 y 590 °C varían entre 36 y 5.7 A/m.

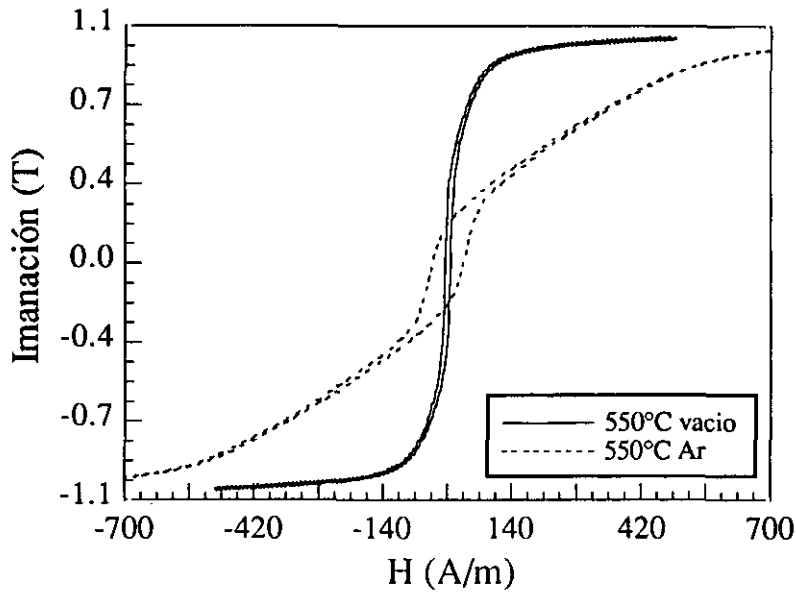


Figura 4.16. Ciclos de histéresis, para las muestras recocidas a 550 °C en atmósfera de Ar en vacío.

De las medidas de las propiedades magnéticas podemos extraer las siguientes conclusiones:

- El material es magnéticamente más blando que la aleación nanocristalizada $Fe_{77}B_{19}Cu_1B_3$, para el cual H_c toma valores entre 80 y 120 Oe. El origen de este ablandamiento magnético está en la reducción del tamaño de grano de la fase α -Fe (10 nm) al aumentar el contenido de Nb de la misma en 1%.

La longitud de correlación de canje según la expresión (3.3) es igual a 87 nm, valor 8 veces mayor que el tamaño de grano medio. La contribución a la anisotropía macroscópica de la anisotropía magnetocristalina local de los distintos granos será pequeña debido a que estos están magnéticamente acoplados por canje vía la matriz amorfa ferromagnética.

- Con respecto al estado inicial amorfo ($H_c = 5.3$ A/m), la aparición de la estructura nanocristalina no conlleva cambios en el campo coercitivo, manteniéndose el carácter blando del material. En la Tabla 4.5 pueden leerse valores de $H_c = 5.7$ para muestras en las que no se ha encontrado la presencia de la anisotropía perpendicular.

- El endurecimiento magnético observado en algunas muestras recocidas con respecto al estado amorfo es debido a la contribución a la anisotropía macroscópica de la anisotropía perpendicular al plano de las muestras. Esta está originada por capas superficiales de óxidos, y su magnitud disminuye si los tratamientos térmicos se realizan en vacío. Las muestras presentan campos coercitivos proporcionales a los campos de anisotropías ($H_k=200-600$ A/m), si estas aparecen.

Recocidas 600-700

Los tratamientos térmicos a altas temperaturas producen en las muestras un endurecimiento magnético considerable. El campo coercitivo aumenta gradualmente desde 230 a 5300 A/m cuando la temperatura de recocido varía de 600 a 700 °C. El crecimiento gradual del tamaño medio de grano de la fase α -Fe de 24 nm para $T_{rec}=600^\circ\text{C}$ hasta 80 nm si $T_{rec}=700^\circ\text{C}$ y la precipitación de compuestos altamente anisotrópicos de Fe-B son los factores determinantes del endurecimiento magnético observado (Ref##).

4.4.4. Magnetostricción

La medida de la constante de la magnetostricción de saturación, através del método de resonancia ferromagnética modulada por tensión (SMFMR) y su dependencia con la temperatura de recocido se muestra en la Fig. 4.15. En el experimento, se ha aplicado una tensión uniaxial de $8 \cdot 10^5$ Pascales en el plano de la cinta según la dirección del eje y el campo magnético continuo es paralelo a la tensión.

En el estado amorfo λ_s es igual a $11.7 \cdot 10^{-6}$, los tratamientos térmicos desde 470 hasta 590 °C dan lugar, simultáneamente a la precipitación del α -Fe, a una disminución de λ_s . La reducción de la constante de magnetostricción es debida a la contribución de los granos nanocristalinos de α -fe, con $\lambda_s = -9 \cdot 10^{-6}$. Para temperaturas de recocido entre 550 y 590°C la magnetostricción alcanza un valor mínimo igual a $5 \cdot 10^{-6}$. Los tratamientos a altas temperaturas ($> 600^\circ\text{C}$) dan lugar a un nuevo aumento gradual de λ_s hasta un valor de $12 \cdot 10^{-6}$ (700°C).

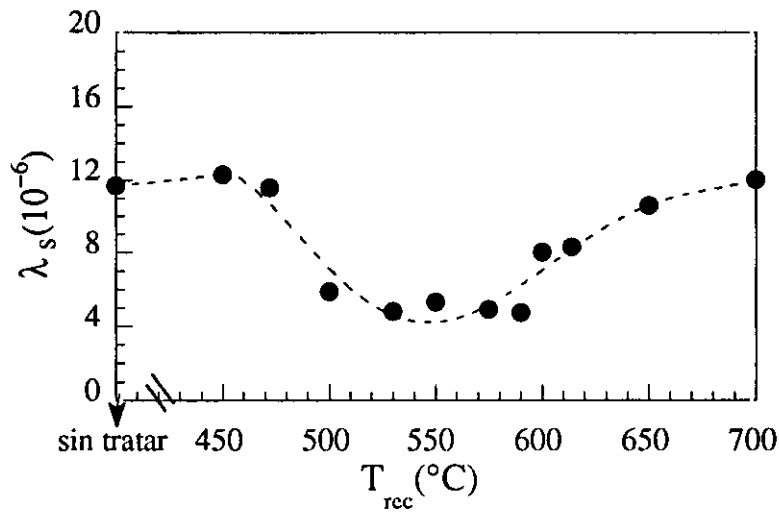


Figura 4.15. Evolución de la constante de magnetostricción de saturación con la temperatura de recocido.

A pesar, de la notable disminución de λ_s en las muestras nanocristalizadas con respecto al estado inicial amorfo, esta no alcanza valores cercanos a cero como si ocurre en otras aleaciones nanocristalinas Ref##. Por ello, al igual que ocurría en la aleación nanocristalina Fe₇₇B₁₉Cu₁Nb₃ puede existir una contribución no nula de origen magnetoelástico a la anisotropía magnética macroscópica.

Capítulo 5.

Estudio de la aleación $Fe_{88}B_4Zr_7Cu_1$

5.1 Materiales empleados

La aleación amorfa $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ (% at.) obtenida por el método de enfriamiento ultrarrápido, nos ha sido suministrada por el Profesor Seong-Cho Yu de la Universidad Nacional de Chungbuk (Corea). El material se obtiene en forma de cintas de sección $25\text{ }\mu\text{m}$ de espesor por 2mm de ancho.

5.2 Estado amorfo

5.2.1 Difracción de Rayos X

La figura 5.1 muestra el diagrama de difracción de rayos X de la muestra sin tratar. En el aparecen dos halos amorfos el segundo que es debido al material, indica que este se encuentra en estado amorfo.

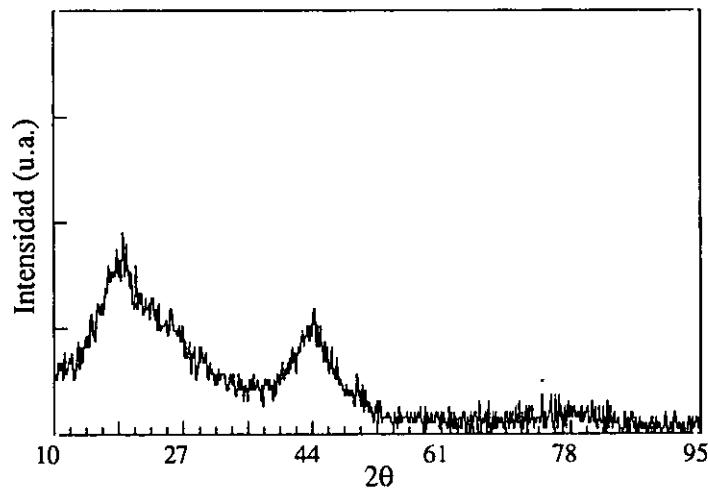


Figura 5.1. Difractograma de la muestra en el estado amorfo

5.2.2. Propiedades magnéticas

Temperatura ambiente

En la figura 5.2 se ha representado la curva de imanación frente a campo aplicado,

para un campo máximo de 14.7 kA/m. El material no presenta ciclo de histéresis, el estado inicial a pesar del tanto por ciento altísimo de contenido en Fe (88%) se halla en estado paramagnético a temperatura ambiente.

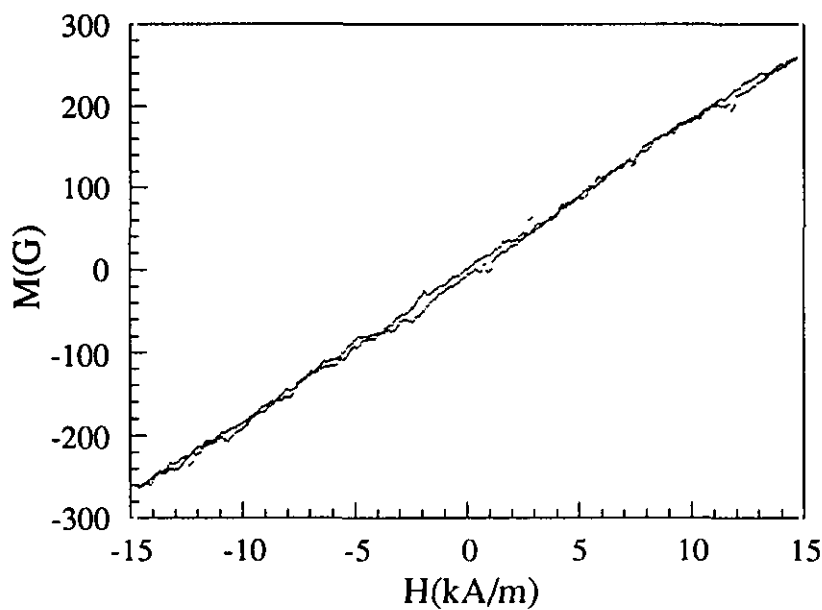


Figura 5.2. Imanación frente a campo aplicado a temperatura ambiente de la muestra en el estado amorfo

Bajas Temperaturas

La caracterización magnética a baja temperatura se ha realizado en el magnetómetro SQUID, en un rango de temperaturas entre 5 y 300 K y bajo un campo aplicado de 5 T. En el experimento se procede a enfriar la muestra en ausencia de campo magnético y una vez alcanzada las bajas temperaturas se aplica el campo. En la figura 5.2 se muestra la dependencia con la temperatura de la imanación de la muestra sin tratar. La imanación que a 5 K es 142 emu/g y disminuye hasta 65 emu/g a temperatura ambiente.

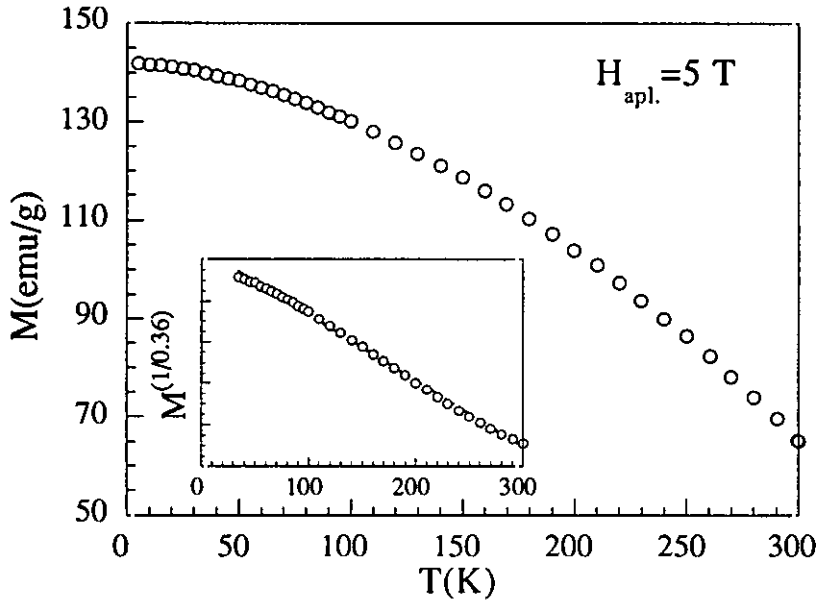


Figura 5.3. Comportamiento magnético a bajas temperaturas en el estado amorfo y bajo un campo aplicado de 5 T. En el inserto se representa $M^{1/0.36}$ frente a T .

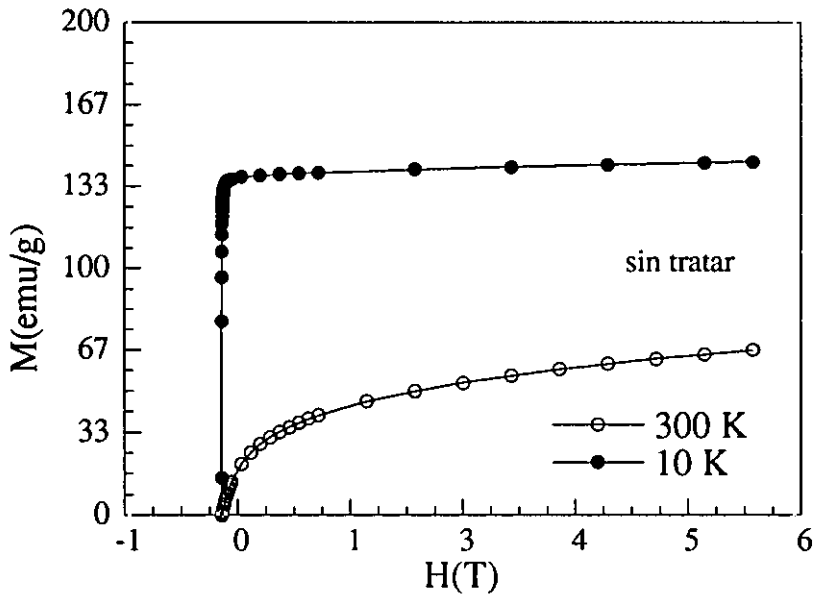


Figura 5.4. Curvas imanación frente a campo aplicado para dos temperaturas: 10 y 300 K.

Una estimación de la temperatura de Curie se obtiene a partir de la representación gráfica de $M^{(1/\beta)}$ frente a T , utilizando un valor de $\beta=0.36$ (re##f HERZER). Los

puntos experimentales se ajustan a rectas que cortan el eje de abscisas en la temperatura de Curie. En nuestro caso, del ajuste lineal de la gráfica del inserto de la figura 5.3 se ha obtenido un valor de la temperatura de Curie igual a 327 K (54 °C). La temperatura de Curie de la muestra es cercana a la temperatura ambiente y ello explicaría las curvas M-H de la fig. 5.2.

La dependencia de la imanación con el campo aplicado a dos temperaturas (10 y 300 K) se representa en la figura 5.4. Es interesante resaltar que con los campos máximos aplicados de 5.5 T no se consigue saturar el material ni a 10 K, temperatura muy por debajo de la temperatura de Curie, ni a 300 K.

5.3 Proceso de cristalización

En la sección que ahora empezamos analizaremos los cambios estructurales y magnéticos que tienen lugar en el material cuando se somete a tratamientos térmicos en un rango de temperaturas entre 450 y 700 °C.

5.3.1. Difracción de Rayos X

Tanto la muestra sin tratar como todas las recocidas han sido analizadas mediante difracción de rayos X. La figura 5.5 se representan los difractogramas de las muestras recocidas a 455, 485, 650 y 700 °C, obtenidos para un barrido de 2θ entre 20 y 110°, un paso de 0.02° y una permanencia en cada paso de 10 s.

Recocido 455

El difractograma representado en la figura 5.5(a), muestra un halo amorfo que comienza a afilarse debido al inicio de la cristalización e indica la presencia ya, de una fracción pequeña de cristales en la muestra.

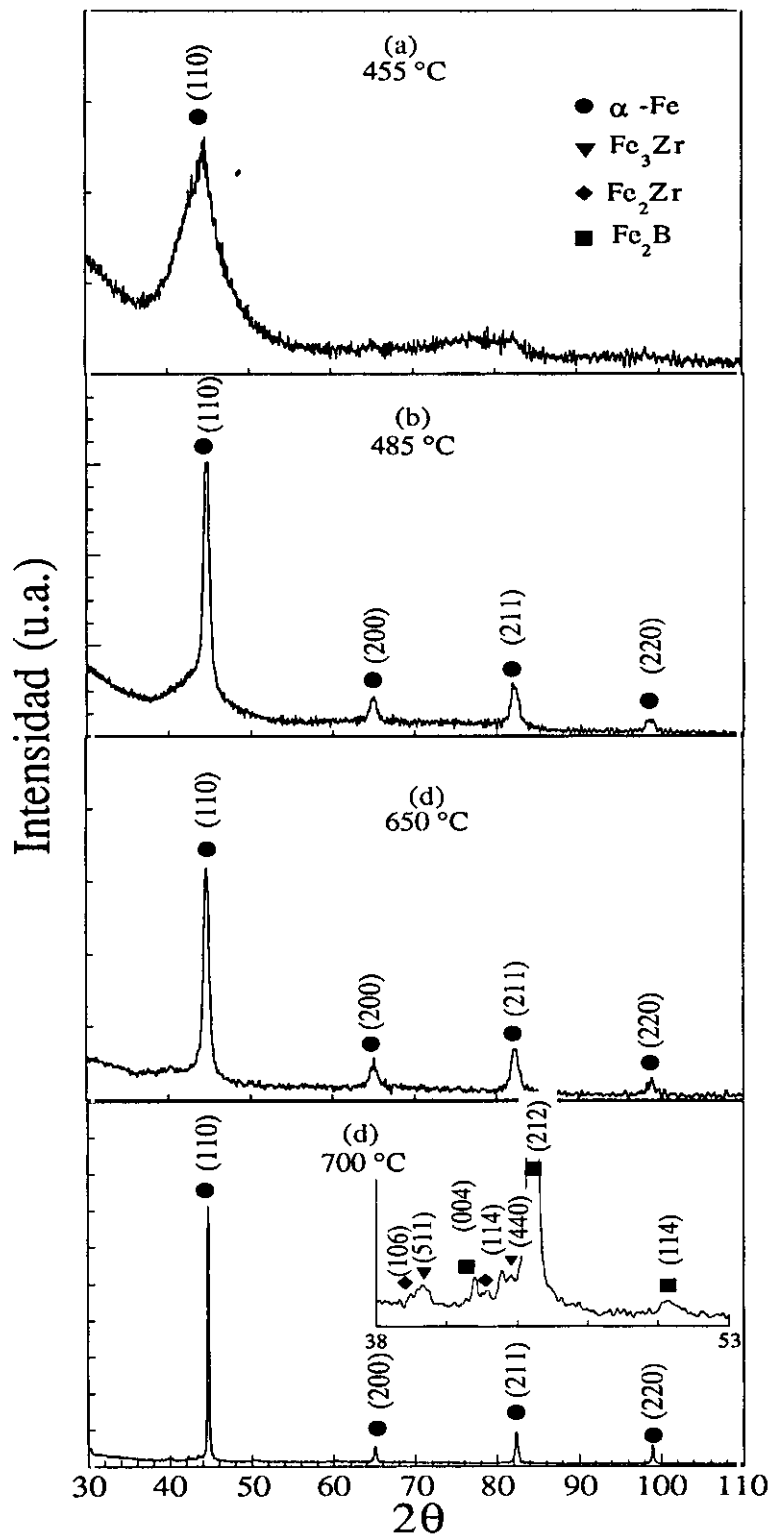


Figura 5.5. Difractogramas de la aleación $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ tras distintos tratamientos térmicos.

Recocidos 485-650

Los difractogramas de las muestras tratadas en este rango de temperaturas muestran la presencia de máximos de difracción y un resto de halo amorfo. Los máximos de difracción han sido asignados a una fase de $\alpha\text{-Fe}$. La componente de halo amorfo proviene de la región intergranular y su área va disminuyendo al aumentar la temperatura de los recocidos.

La figura 5.6 muestra la evolución del tamaño de grano de la fase $\alpha\text{-Fe}$ con la temperatura de recocido. Se ha encontrado que este toma valores entre 11 y 12 nm, y que el tamaño permanece aproximadamente constante con los tratamientos térmicos. En la aleación $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ también se consigue que la cristalización tenga lugar limitándose el crecimiento de los granos cristalinos. En este caso los átomos de Zr y Cu son los que originan el crecimiento controlado de una estructura nanocristalina.

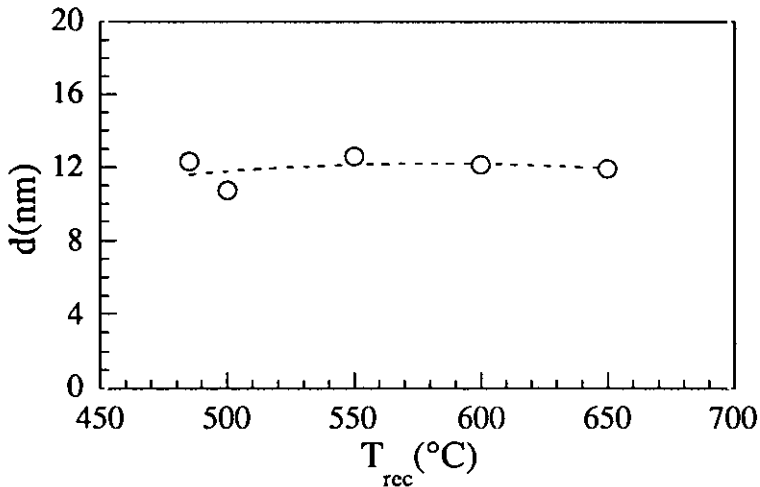


Figura 5.6. Dependencia del tamaño de grano de la fase $\alpha\text{-Fe}$ medio con la temperatura de recocido.

A partir de los índices de difracción experimentales se ha calculado el parámetro de red, a , de la celda de $\alpha\text{-Fe}$. El parámetro de red coincide prácticamente con el de $\alpha\text{-Fe}$ puro ($a=2.8664 \text{ \AA}$) en todo el rango de tratamientos térmicos estudiado. Ello sugiere que la fase nanocristalina consiste en $\alpha\text{-Fe}$ puro. La figura 5.7 muestra la evolución del parámetro de red con los tratamientos (puntos huecos) en relación al valor teórico de la fase pura (línea continua).

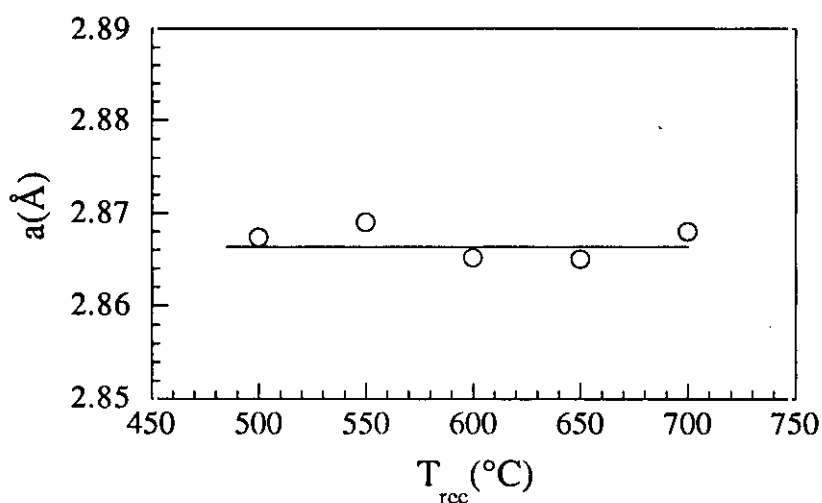


Figura 5.7. Evolución del parámetro de red de la fase α -Fe (puntos huecos) con los tratamientos térmicos. La línea continua muestra el parámetro de red de la fase pura de α -Fe.

Recocido 700 °C

En el difractograma correspondiente a la muestra recocida a 700 °C (fig. 5.5 (d)), se observa además de la presencia de una fase mayoritaria de α -Fe, la presencia de nuevos máximos de difracción. Las nuevas fases, que provienen de la cristalización de la matriz residual amorfa, se han identificado cómo una fase cúbica de Fe_3Zr , una fase hexagonal de Fe_2Zr y una fase tetragonal de Fe_2B . En cuanto a la fase de α -Fe, lo más relevante es un aumento del tamaño medio de grano hasta 40 nm y un parámetro de red experimental igual a 2.868 Å.

5.3.2. Espectroscopía Mössbauer

En la figura 5.5 se representan los espectros Mössbauer y la distribución de campos hiperfinos de la fase amorfa ferromagnética de las muestras sin tratar y recocidas a diferentes temperaturas entre 455 y 700°C. La tabla 5.1 recoge la dependencia de los parámetros hiperfinos y las áreas resonantes con la temperatura de recocido.

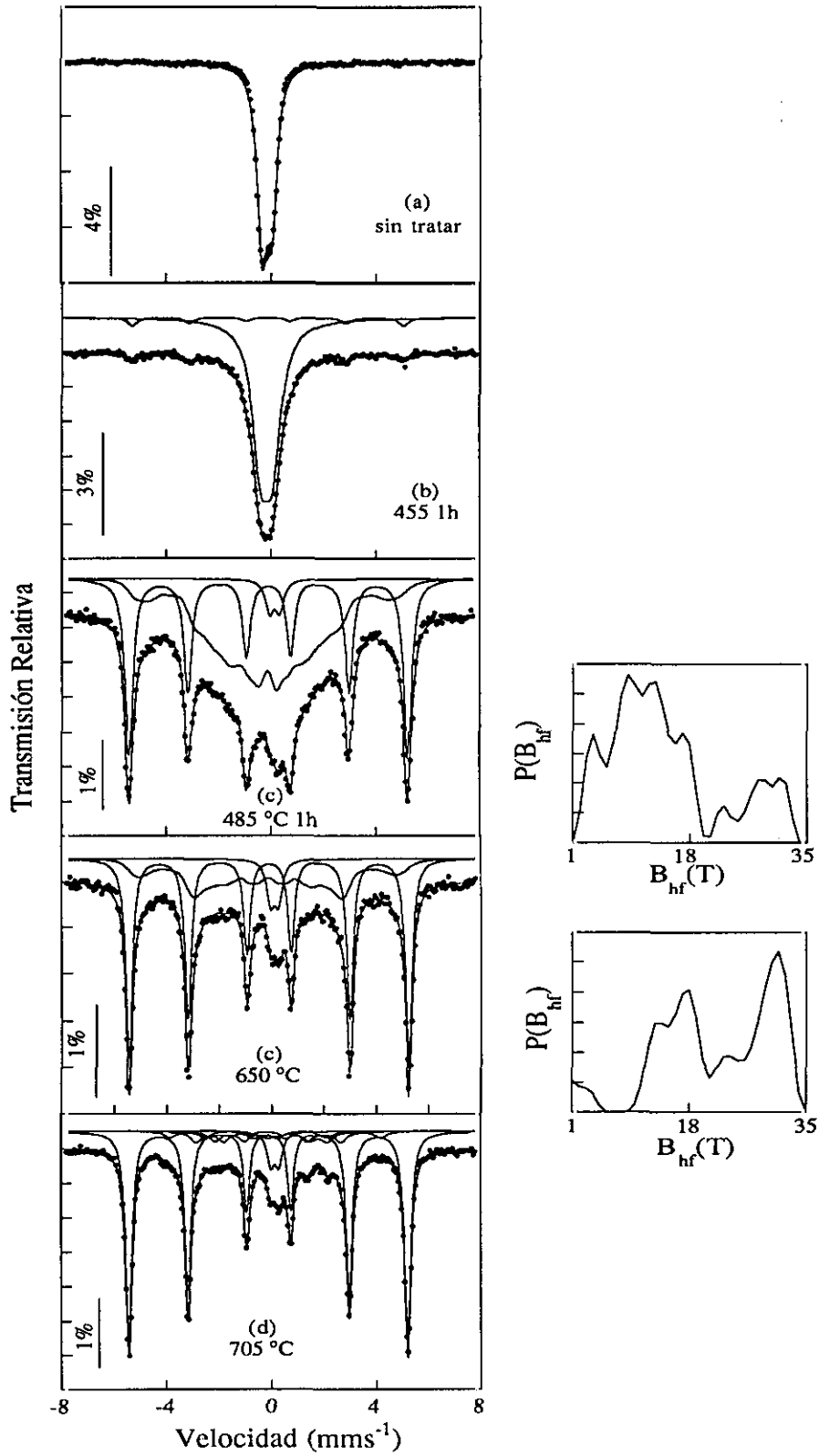


Figura 5.7. Espectros Mössbauer de la aleación $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Cu}_1\text{Zr}_7$

Tabla 5.1. Evolución de los parámetros hiperfinos del $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Cu}_1\text{Zr}_7$ con los tratamientos térmicos entre 455-700 °C

$T_{\text{rec}}(^{\circ}\text{C})$	Fase	$^*\text{I}_s(\text{mms}^{-1})$	$^{**}\text{B}_{\text{hf}}(\text{T})$	$\text{Q}(\text{mms}^{-1})$	$\text{Ra}(\%)$	I_{21}	$\text{w}(\text{mms}^{-1})$
sin tratar	<i>no ferro</i>	-0.04		-0.38	100	1.16	0.45
455	<i>no. ferr</i>	-0.06		-0.45	93	1.31	0.76
	$\alpha\text{-Fe}$	-0.01	32.2		7	0.66	0.40
485	<i>amorfo ferro</i>	-0.02	14.4		57	0.36	
	$\alpha\text{-Fe}$	0	33.1		40	0.64	0.37
	<i>no ferro</i>	0.24		-0.38	3		0.38
500	<i>amorfo ferro</i>	-0.10	15.45		45		
	$\alpha\text{-Fe}$	0.006	32.99		47	0.81	
	<i>no ferro</i>	0.21		-0.35	8		
550	<i>amorfo ferro</i>	-0.05	17.2		40		
	$\alpha\text{-Fe}$	0.002	33.03		55	0.92	
	<i>no ferro</i>	0.24		-0.37	5		
600	<i>amorfo ferro</i>	-0.02	20.5		38		
	$\alpha\text{-Fe}$	0.004	33.04		54	0.90	
	<i>no ferro</i>	0.23		-0.35	8		
650	<i>amorfo ferro</i>	-0.02	22		35		
	$\alpha\text{-Fe}$	0.003	33.09		59	0.79	
	<i>no ferro</i>	0.22		-0.30	6		
700	$\alpha\text{-Fe}$.006	32.98		73.5	0.77	
	A	-0.08	24.9	0.37	5		
	B	-0.05	17.1	0.11	8		
	C	0.22	13.3	-0.21	7.5		
	<i>no ferro</i>	0.25		-0.31	6		

* Los valores del I_s se dan relativo al centro del espectro del $\alpha\text{-Fe}$ metálico.

** B_{hf} representa el valor medio de la distribución de campos en la fase amorfa.

Sin tratar

En el espectro de la muestra amorfa no existen trazas de fases ferromagnéticas, el espectro consiste en un doblete asimétrico típico de un material paramagnético, con un valor del desdoblamiento cuadrupolar, $Q = -0.38 \text{ mms}^{-1}$, y del desplazamiento isomérico, $I_s = -0.04 \text{ mms}^{-1}$. Así pues, la espectroscopía Mössbauer confirma los resultados de las medidas magnéticas, que indicaban que la muestra sin tratar a temperatura ambiente se halla en estado paramagnético.

Recocido a 455 °C

El tratamiento térmico a 455 °C provoca en la muestra el inicio de la cristalización. El espectro Mössbauer está formado por dos subespectros: uno mayoritario correspondiente a la fase amorfa y el segundo consiste en un sextete (7%).

En el subespectro correspondiente a la matriz amorfa (93 %) se observa que tanto la anchura de línea como el momento cuadrupolar han aumentado con respecto al estado inicial (ver tabla 5.1). El efecto total es un ensanchamiento de este subespectro, lo que podría ser debido a un inicio de un desdoblamiento magnético del doblete.

El segundo subespectro se ha asociado a una fase cristalina de $\alpha\text{-Fe}$. Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste, $B_{hf} = 32.2 \text{ T}$ y $I_s = -0.01 \text{ mms}^{-1}$, aunque próximos a los de $\alpha\text{-Fe}$ puro ($B_{hf} = 33 \text{ T}$ y $I_s = 0 \text{ mms}^{-1}$) no coinciden exactamente. Sobre todo, el campo magnético hiperfino encontrado es menor que el de la fase pura, por ello cabría esperar la presencia de pequeñas impurezas de B o Zr en el interior de la celda de Fe.

Recocidos a 485-650 °C

El espectro Mössbauer de las muestras recocidas entre 485 y 650 °C cambia radicalmente. Lo componen tres subespectros que corresponden a tres fases de Fe diferentes tanto estructuralmente como en su naturaleza magnética:

- un sextete: fase ferromagnética cristalina.

- un sextete ancho : fase amorfa ferromagnética
- un doblete: fase no ferromagnética
- *Fase cristalina ferromagnética.* Se trata de una fase de α -Fe. Ambos parámetros hiperfinos ($B_{hf} = 33.0-33.1T$, $I_s = 0 \text{ mms}^{-1}$) son prácticamente iguales a los de α -Fe puro. Este hecho sugiere que los nanocristales son casi α -Fe puro. La fracción nanocristalizada crece de un 40 a un 59 % con la temperatura de recocido. Los valores de las intensidades relativas I_{21} (0.64-0.99) indican que los momentos magnéticos de la fase α -Fe se hallan orientados al azar.
- *Fase amorfa ferromagnética.* La presencia de este subespectro se debe a una estructura ferromagnética desordenada e indica que la fase amorfa de la aleación en su evolución hacia un estado ferromagnético a temperatura ambiente, como consecuencia de la nucleación de la fase α -Fe. Este subespectro ha sido ajustado mediante una distribución de campos hiperfinos cuyo valor medio, $\langle B_{hf} \rangle$ toma valores crecientes con la temperatura de recocido, como se muestra en la figura 5.8.

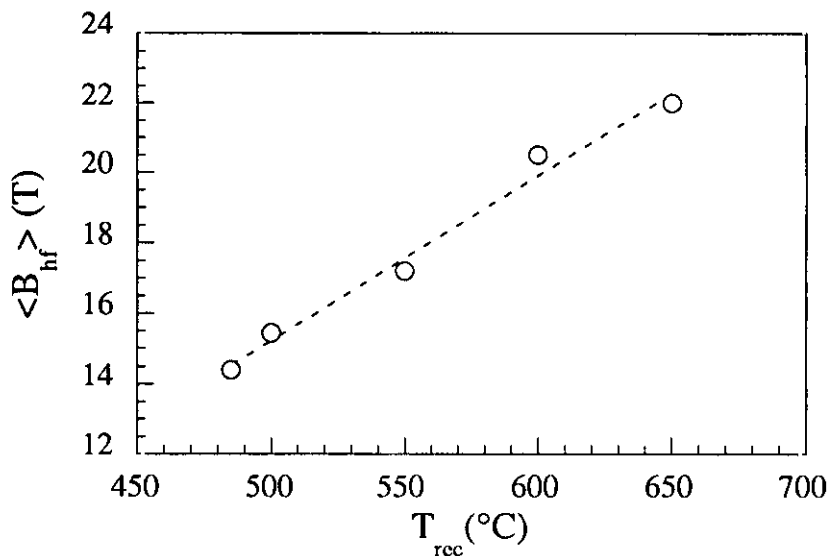


Figura 5.8. Evolución del campo hiperfino medio de la fase amorfa ferromagnética con la temperatura de recocido.

La evolución del campo hiperfino medio puede ser interpretado como una consolidación de la naturaleza ferromagnética de la fase intergranular con los

tratamientos térmicos. Una estimación de la composición atómica de la matriz residual, a partir de las fracciones de $\alpha\text{-Fe}$ cristalizadas se representan en la tabla 5.2. El volumen ocupado por esta fase disminuye desde un 57 % hasta un 35% para temperaturas de tratamiento de 485 y 650 °C respectivamente.

Tabla 5.2. Estimación de la evolución de la composición de la matriz amorfa intergranular con los tratamientos térmicos.

$T_{\text{rec}}(^{\circ}\text{C})$	Composición estimada de la matriz amorfa
sin tratar	$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$
455	$\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$
485	$\text{Fe}_{81.5}\text{Zr}_{10.8}\text{B}_{6.2}\text{Cu}_{1.5}$
500	$\text{Fe}_{79.5}\text{Zr}_{11.9}\text{B}_{6.8}\text{Cu}_{1.7}$
550	$\text{Fe}_{76.7}\text{Zr}_{13.5}\text{B}_{7.7}\text{Cu}_{1.9}$
600	$\text{Fe}_{77.1}\text{Zr}_{13.3}\text{B}_{7.6}\text{Cu}_{1.9}$
650	$\text{Fe}_{66}\text{Zr}_{19.8}\text{B}_{11.3}\text{Cu}_{2.8}$

- *Fase no ferromagnética.* El subespectro originado por esta fase consiste en un doblete y ocupa un 3-8%. Tanto los valores de I_s ($0.22\text{-}0.24\text{ mms}^{-1}$) como de Q ($-0.30\text{-}0.038\text{ mms}^{-1}$) no presentan una evolución clara con los tratamientos térmicos pero si indican que esta fase no es muy distinta de la fase inicial amorfa ($I_s = 0.21\text{ mms}^{-1}$ y $Q = -0.35\text{ mms}^{-1}$). Esta fase puede ser atribuida, como en el caso de la aleación nanocristalizada $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Cu}_1\text{Nb}_4$, a zonas no ferromagnéticas dentro de la región intergranular.

Recocido a 700°C

El tratamiento térmico a 700°C produce la cristalización de la matriz amorfa residual. Relacionado con esta segunda cristalización aparecen en el espectro Mössbauer, ocupando un 20.5%, tres nuevos subespectros (mirar en la Tabla 5.1

fases A, B y C). La fracción cristalizada de α -Fe aumenta hasta un 73.5% y también está presente la fase no ferromagnética (6%).

5.3.3. Propiedades magnéticas a temperatura ambiente

En la aleación $Fe_{88}B_4Zr_7Cu_1$, los tratamientos térmicos provocan cambios radicales en las propiedades magnéticas a temperatura ambiente: de una material inicialmente paramagnético, se llega, tras realizar tratamientos térmicos en intervalo de temperaturas entre 550 y 650 °C, a un material de propiedades magnéticas blandas excelentes. Los valores de la imanación de saturación y del campo coercitivo obtenidos de los ciclos de histéresis, se presentan en la tabla 5.3. El campo máximo aplicado ha sido de 14.7 kA/m.

Tabla 5.3. Propiedades magnéticas en el estado sin tratar y su evolución con la temperatura de recocido.

$T_{rec}(^{\circ}C)$	$M_{max}(T)$	$H_c(A/m)$
sin tratar	0.02	
455	0.17	582
485	1.03	26.7
500	1.17	6.8
550	1.34	3.5
600	1.39	2.5
650	1.40	3
700	1.44	2500

Estado amorfo

Como ya se estudió al inicio del capítulo inicialmente la muestra se encuentra en estado paramagnético a temperatura ambiente.

Recocido a 455

El ciclo de histéresis después del tratamiento térmico a 460 °C se representa en la

fig 5.9. La naturaleza magnética del material con respecto al estado inicial cambia evolucionando hacia un estado ferromagnético. La curva M-H consiste ahora en un ciclo de histéresis. El material es magnéticamente duro: se halla muy lejos de alcanzar la saturación para un campo máximo aplicado de 14.7 kA/m, y presenta un campo coercitivo alto ($H_c=582$ A/m). La imanación máxima es baja e igual a 0.17 T.

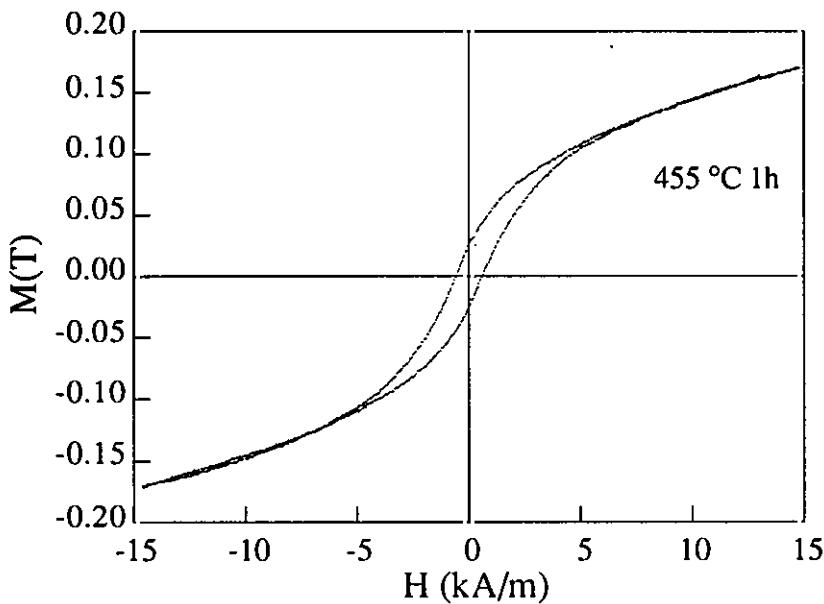


Figura 5.9. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la muestra recocida a 455 °C.

La causa de este cambio de comportamiento magnético se halla estrechamente ligado al inicio de la cristalización de la fase de α -Fe.

- La precipitación del α -Fe provoca el aumento de la imanación. Un 7% de α -Fe puro contribuye con una imanación de 0.15 T.
- El campo coercitivo toma un valor alto, con respecto a muestras con proporción similar de α -Fe cristalizado (Capítulo 4. pp #). La naturaleza no ferromagnética de la región intergranular, como desvelaron los experimentos Mössbauer, impide la interconexión vía interacción de canje de los granos ferromagnéticos de α -Fe, dando lugar un comportamiento magnético típico de un material duro.

Recocidos 485-650

Las propiedades magnéticas cambian drásticamente en las muestras tratadas en este rango de temperatura. Un incremento de la imanación de saturación y una disminución del campo coercitivo son los aspectos más relevantes de la evolución hacia un material blando con alta M_s . Como ejemplo se muestran (fig. 5.10) los ciclos de histéresis correspondientes a la muestra recocida a $550\text{ }^\circ\text{C}$, en (a) bajo campo aplicado de 14.7 kA/m y en (b) bajo campo aplicado de 180 A/m .

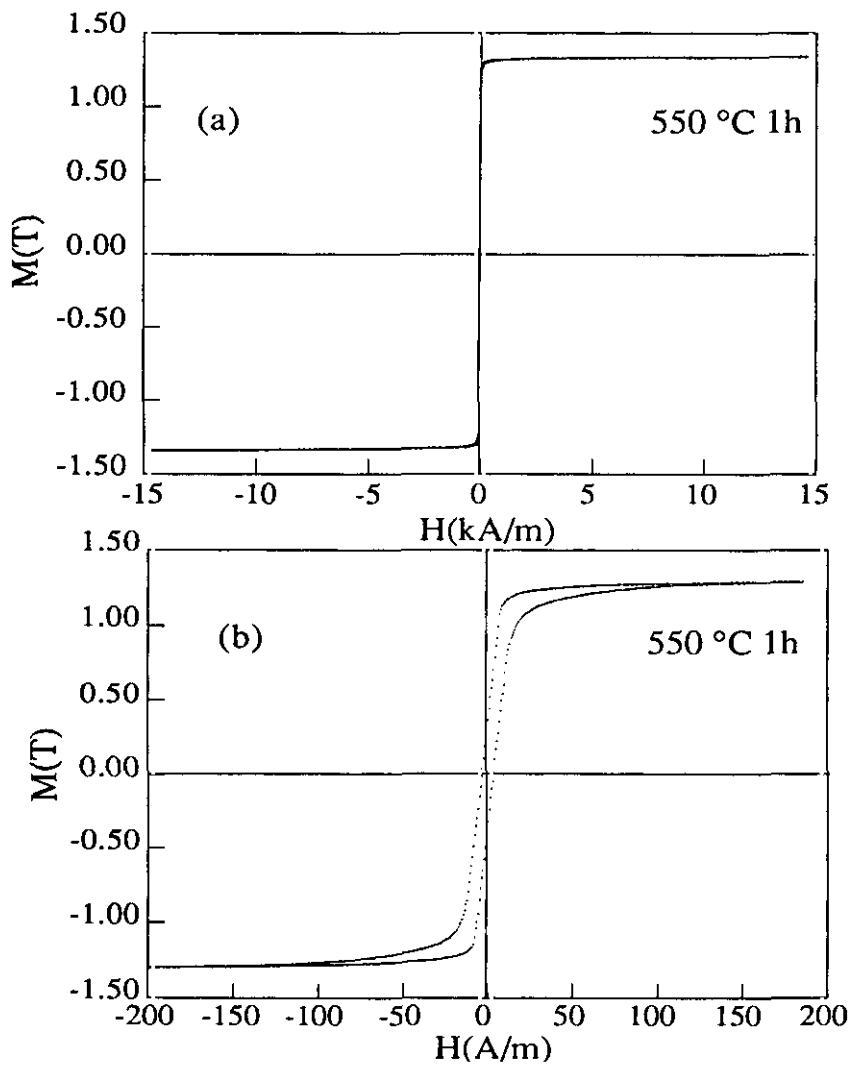


Figura 5.10. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente de la muestra recocida a $550\text{ }^\circ\text{C}$, (a) bajo un campo aplicado de 14.7 kA/m y (b) de 180 A/m .

El crecimiento de la imanación de saturación con la temperatura de recocido, desde 1.03 T para la muestra recocida a 485 °C hasta un valor máximo de 1.4 T cuando $T_{\text{rec}}=650^{\circ}\text{C}$, queda reflejado en la curva de puntos macizos de la figura 5.11. El incremento de M_s es debido a la contribución del momento magnético de la fase α -Fe al momento magnético total de la muestra. Dicha contribución se ha estimado a partir de los porcentajes obtenidos en los experimentos Mössbauer y se representa en la curva de puntos huecos de la figura 5.11. La contribución de la matriz amorfa no se ha podido tener en cuenta y ello se refleja en el hecho de que la curva teórica se sitúa por debajo de la experimental, al contrario de lo que sucedía en las otras estimaciones realizadas a partir de los resultados Mössbauer (capítulos 3 y 4 pg ##).

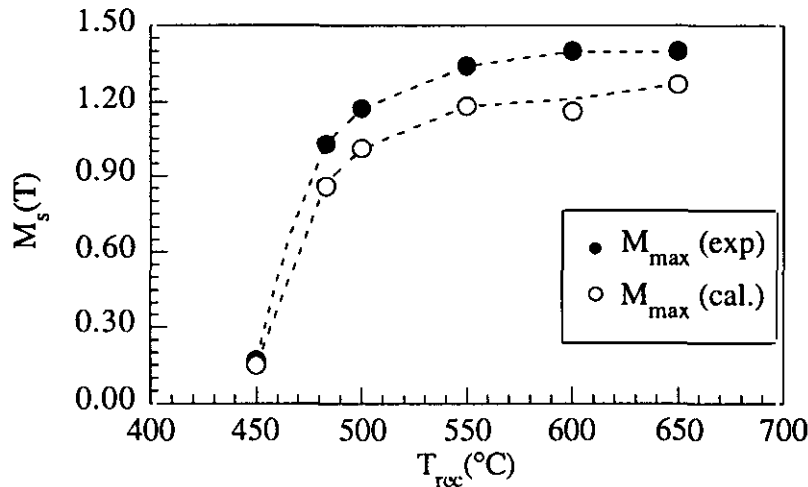


Figura 5.11. Evolución de la imanación máxima ($H=14700$) con la temperatura de recocido.

La evolución del campo coercitivo con los tratamientos térmicos entre 485 y 650 °C se presenta en la figura 5.12. Se ha encontrado que el campo coercitivo disminuye con la temperatura de recocido, tomando valores de 26.7 A/m tras el recocido a 485°C y de 2.5 A/m si la temperatura de recocido es 600°C.

Estructuralmente, como han desvelado los estudios de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer, en la muestra tienen lugar importantes cambios que pueden ser factores decisivos en la evolución de las propiedades magnéticas.

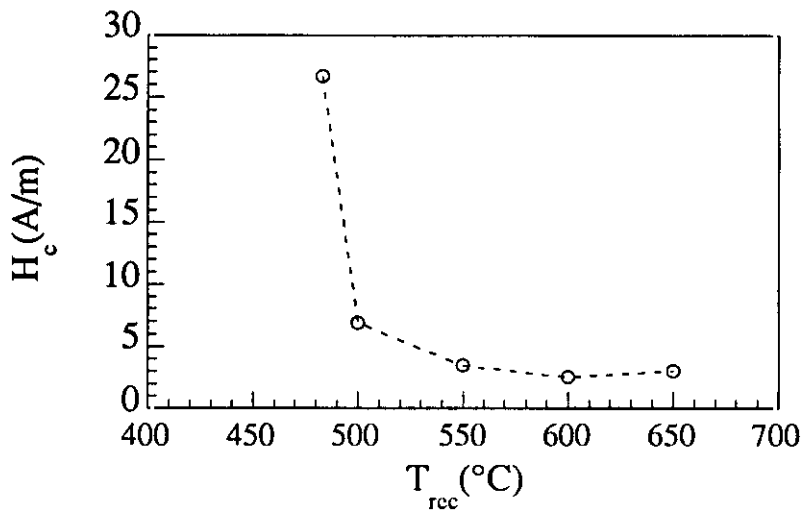


Figura 5.12. Evolución del campo coercitivo con la temperatura de recocido.

El tamaño medio de grano no se reduce a medida que los tratamientos térmicos se realizan a mayores temperaturas, sino que permanece aproximadamente constante en torno a 11-12 nm. Esto implica que la evolución de las propiedades magnéticas no puede explicarse por una reducción del tamaño de grano.

Los resultados de la espectroscopía Mössbauer sugieren que la mejora gradual de las propiedades magnéticas en este rango de temperaturas puede estar relacionada con el crecimiento continuado de la fracción volumétrica de la fase nanocristalina de α -Fe y con los cambios composicionales de la matriz amorfa.

Sugerimos dos mecanismos como posible origen del comportamiento magnético:

- Por un lado un refuerzo del acoplamiento magnético entre los distintos granos debido a la evolución que experimenta la naturaleza magnética de la matriz amorfa. Esta hipótesis se apoya en el aumento del campo magnético hiperfino medio de la matriz amorfa (μ_{eff}) con los tratamientos térmicos.
- En segundo lugar una disminución de la constante de magnetostricción debido a un efecto de compensación entre una contribución positiva de la matriz amorfa y una negativa de la fase nanocristalina Ref##.

Recocido 700 °C

Las muestras recocidas a 700 °C experimentan un aumento del campo coercitivo de tres órdenes de magnitud ($H_c = 2507 \text{ A/m}$). El ciclo de la figura 5.13 muestra de modo evidente, los cambios ocurridos en el comportamiento magnético.

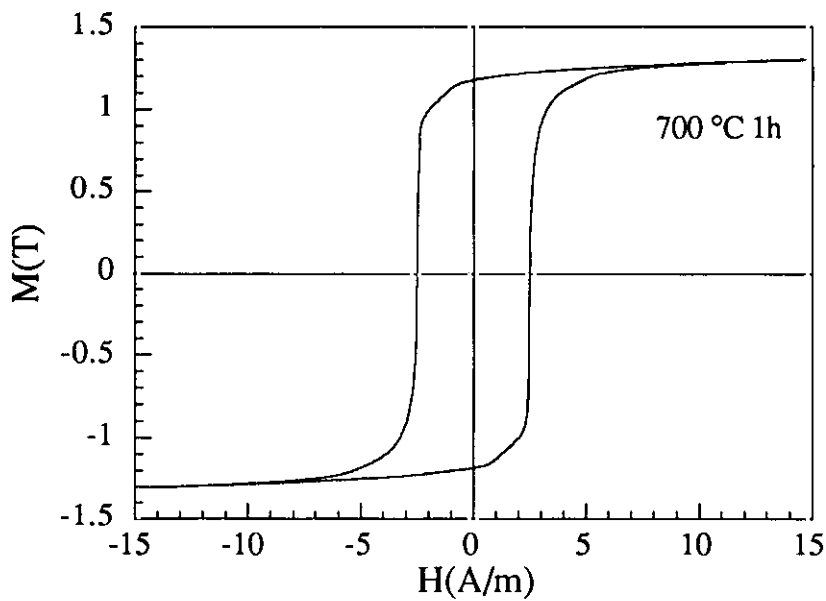


Figura 5.13. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la muestra recocida a 700 °C .

Entre los cambios estructurales que originan este nuevo cambio de las propiedades magnéticas de la aleación resaltamos: el aumento del tamaño de grano medio de la fase de $\alpha\text{-Fe}$ hasta 40 nm y la precipitación de nuevas fases de Fe-Zr y Fe-B de alta anisotropía magnetocristalina.

5.3.3. Propiedades magnéticas a bajas temperaturas

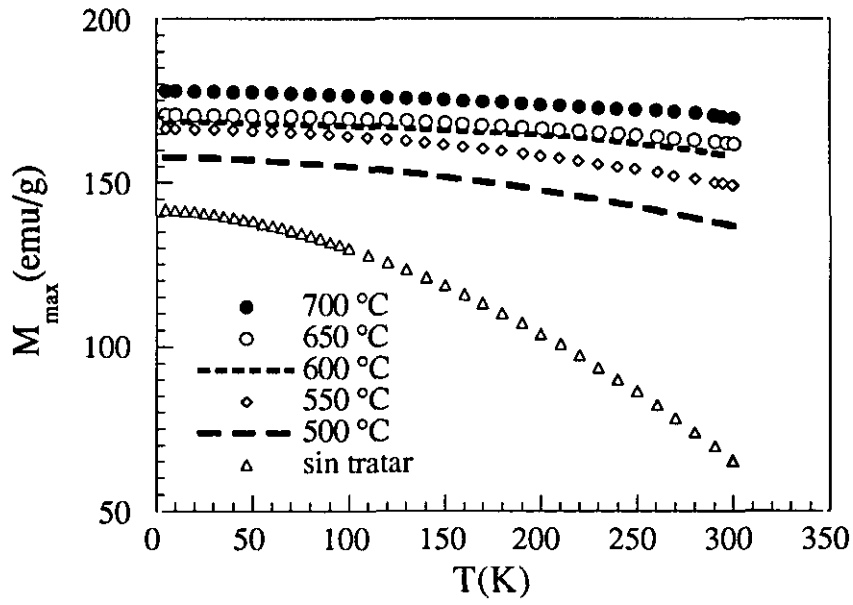
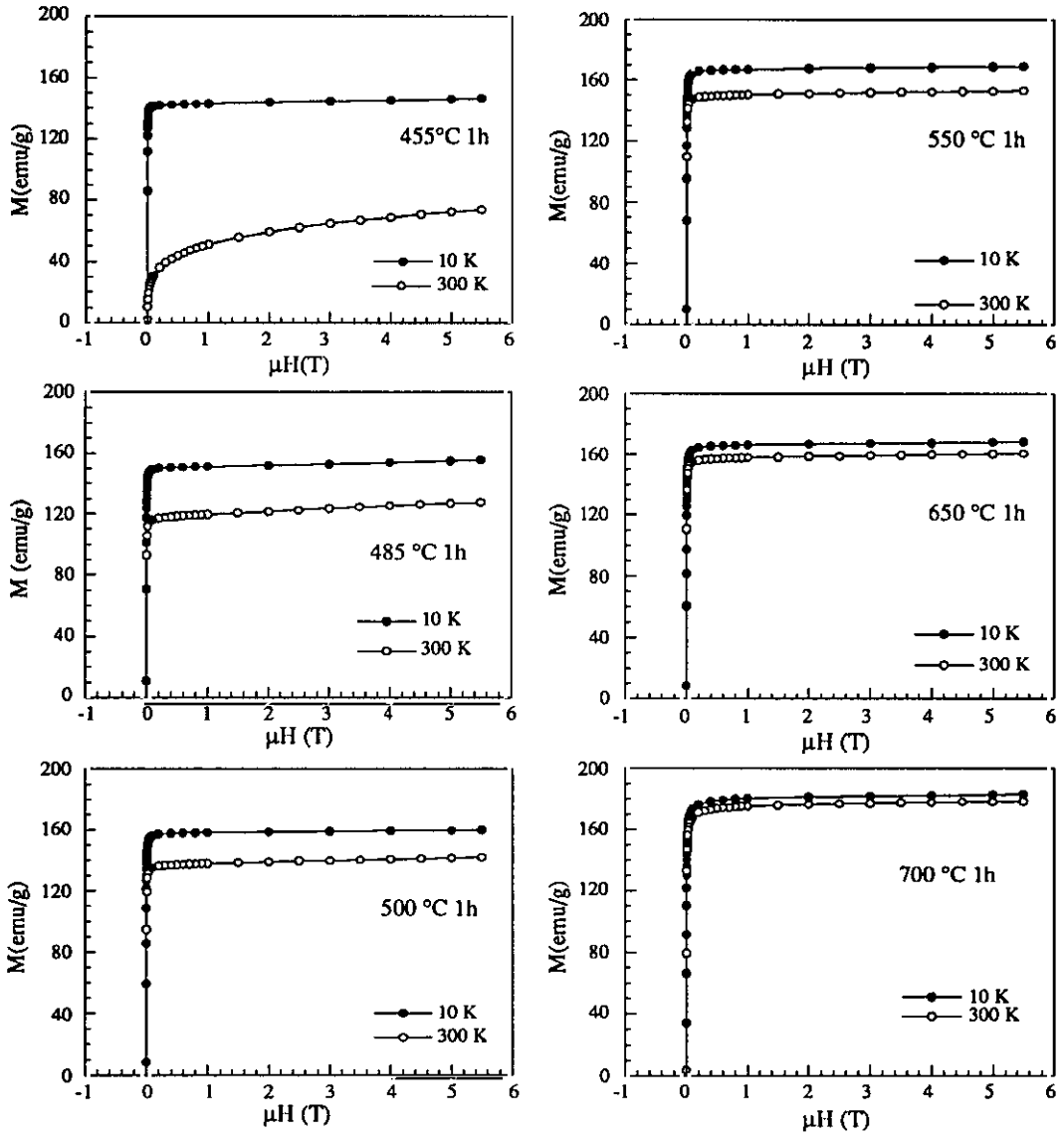


Figura 5.14. Evoluci3n de imanci3n medida a $\mu\text{H}=0.4$ T en el rango de temperaturas 5-300 K de la aleaci3n $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$, en el estado inicial amorfo y tras distintos recocidos.



Capítulo 6

Comportamiento magnético de las aleaciones nanocristalinas a alta temperatura

En el capítulo que ahora iniciamos estudiaremos la evolución de las propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas y nanocristalinas a altas temperaturas. En particular nos centraremos en el estudio del campo coercitivo y de la imanación de saturación en el rango de temperatura comprendido entre la ambiente y una temperatura máxima, dependiente del material, de 680 °C. Analizaremos tanto las muestras amorfas como las nanocristalinas y totalmente cristalizadas, para todas las composiciones estudiadas durante el trabajo que se presenta.

La razón de reunir en este capítulo los resultados de todas las composiciones, al contrario de como hemos venido realizando hasta ahora reside, por un lado, en el hecho que el estudio de las propiedades magnéticas a alta temperaturas de las diferentes composiciones nos permitirá comparar las distintas aleaciones nanocristalinas y sumarizar los aspectos más relevantes de cada una de ellas. Por otro lado, siendo esta la razón más interesante, el estudio del comportamiento magnético a alta temperatura nos ayuda a profundizar en la comprensión del comportamiento magnético de estos nuevos materiales, también a temperatura ambiente.

Los materiales nanocristalinos se caracterizan por la coexistencia de diferentes fases tanto estructurales como magnéticas. Como vimos en el capítulo de introducción, el carácter magnético blando de estos materiales tiene su origen en que la anisotropía macroscópica es despreciable. Esta se anula prácticamente según el modelo de Alben y Becker⁵⁹, debido a que el tamaño de grano es menor que la longitud de canje ferromagnético, L . Este argumento fue desarrollado para materiales amorfos y no puede ser automáticamente trasladado a sistemas multifásicos, sin establecer ciertas consideraciones sobre la naturaleza de la región intergranular, a través de la cual tiene lugar la interconexión magnética de canje entre los granos.

Ya que la temperatura de Curie de la matriz amorfa es menor que la de los cristalitos, si se calienta el material por encima de la temperatura de Curie de la interfase, el comportamiento magnético macroscópico puede reconducirse hacia el de un conjunto de partículas monodominio. El comportamiento magnético de estos materiales cambia drásticamente al aumentar la temperatura del sistema, poniéndose de manifiesto la importancia de las interacciones magnéticas entre las distintas fases existentes en el material. Los materiales nanocristalinos resultan ser idóneos para el

estudio de las interacciones de canje entre los distintos cristalitos y la matriz. El gran volumen ocupado por la región intergranular, trae consigo que exista un gran número de átomos magnéticos en la interfase. El área de la interfase por unidad de volumen se puede estimar a partir de la fracción cristalizada (x) y de tamaño medio de grano (d) a través de la expresión

$$S_{\text{interf}} \approx \frac{6x}{d} \quad (6.1)$$

Donde se ha supuesto que los granos cristalinos son de forma cúbica. El área de la interfase en un volumen de 1 m^3 , si $x=0.4$ y $d=10 \text{ nm}$ es igual a 10^8 m^2 .

En un material nanocristalino, debido a su estructura multifásica, tres constantes de canje ferromagnético pueden distinguirse:

- Constante de canje en el interior de los granos cristalinos: J^{cr}
- Constante de canje en el interior de la matriz intergranular amorfa: J^{a}
- Constante de canje de los átomos situados en la frontera entre ambas fases, y cuyo valor se sitúa entre J^{cr} y J^{a} .

Si hablamos en términos de interacción de canje, podemos introducir el concepto de espesor de la interfase, l , como la longitud en la que la constante de canje evoluciona de J^{cr} hasta J^{a} . Aunque la magnitud de esta longitud se sitúa en una o dos distancias atómicas, su influencia en las propiedades magnéticas macroscópicas es relevante en aquellos materiales en los que es grande el área ocupada por la interfase en relación al volumen total. Ref## Davies duros

6.1 Materiales estudiados

El estudio a alta temperatura se ha realizado sobre las muestras en estado amorfo y sobre las muestras tratadas térmicamente que se señalan a continuación:

Aleaciones sin tratar

- serie $\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, con $x = 19, 20, 22.5$ y 25 .
- serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x = 3, 4, 5, 6$ y 7 .

Aleaciones tratadas

- $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$
- $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Cu}_1\text{Nb}_4$
- $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Cu}_1\text{Zr}_7$

En las muestras tratadas se han realizados experimentos en distintas etapas del proceso de cristalización del material. El estado nanocristalino para cada composición presenta características propias en cuanto a tamaño de grano y a fracción cristalizada.

6.2. Aleaciones sin tratar

Las medidas de la imanación de saturación se han obtenido en un rango de temperaturas entre ambiente y 350°C . Se ha dispuesto de dos dispositivos para realizar las medidas:

- *Instalación de ciclos de histéresis en el horno tubular* . En este dispositivo el campo máximo aplicado es de 12.2 kA/m . La temperatura de Curie es aquella a la cual la curva M-H deja de ser un ciclo de histéresis para ser una línea recta.
- *Balanza de Faraday* . A través de esta técnica obtenemos el momento magnético. El campo máximo aplicado ha sido 640 kA/m . La temperatura de Curie en este caso, se obtiene a partir de la representación gráfica de $M_s^{1/\beta}$ frente a la temperatura y del subsiguiente ajuste lineal de las rectas que se obtienen. La temperatura de Curie vendrá dado por el corte de las rectas resultado del ajuste con el eje de abscisas. El parámetro β utilizado ha sido 0.36 (ref##).

6.2.1 Serie (Fe-B)₉₆ Cu₁Nb₃

Las curvas imanación de saturación frente a temperatura obtenidas a partir de la medida de los ciclos de histéresis, para la serie Fe_{96-x}B_xCu₁Nb₃, con x= 19, 20, 22.5 y 25, se muestra en la figura 6.1. En la tabla 6.1 se recogen la temperaturas de Curie para las cuatro composiciones estudiadas junto a la imanación de saturación a temperatura ambiente.

El comportamiento magnético a altas temperaturas se ve ligeramente afectado por la proporción de Fe: B en las muestras. La temperatura de Curie aumenta con el contenido de B. En la Figura 6.2 se ha representado la evolución de T_C con el porcentaje de B. La temperatura de Curie aumenta en 50 °C cuando el B lo hace de un 19 a un 25%.

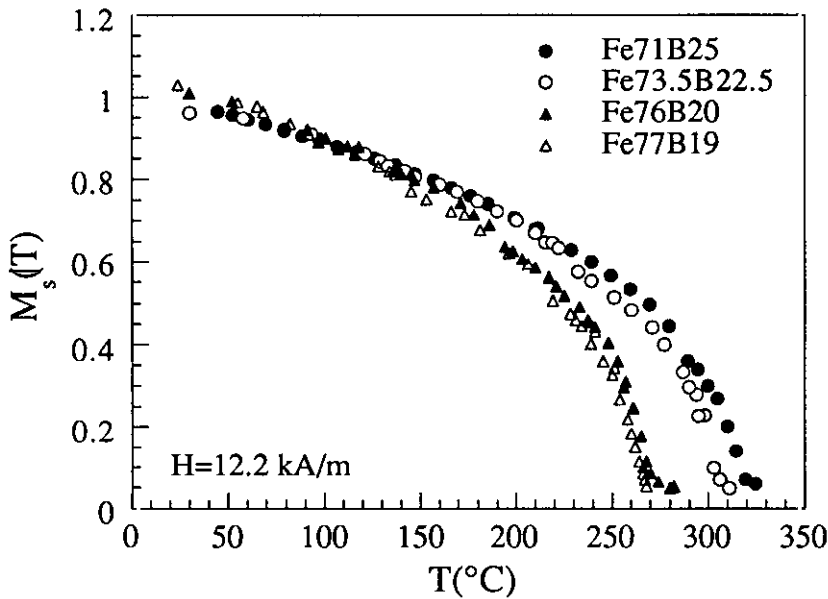


Figura 6.1. Dependencia de la imanación de saturación con la temperatura de la serie en estado amorfo Fe_{96-x}B_xCu₁Nb₃, con x= 19, 20, 22.5 y 25.

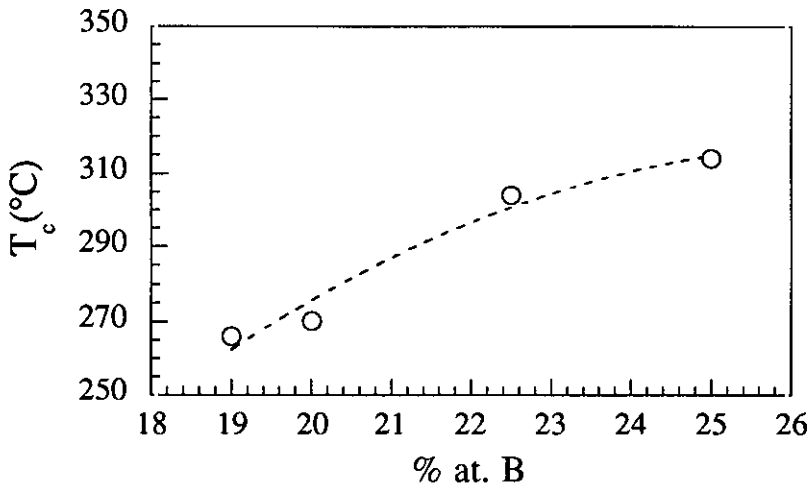


Figura 6.2. Dependencia de la temperatura de Curie con el contenido en B de la serie amorfa $\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, con $x = 19, 20, 22.5$ y 25 .

Un comportamiento similar de la temperatura de Curie, se encuentra en la bibliografía ##, para cintas amorfas obtenidas por enfriamiento ultrarrápido de composición $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$. En ellas la temperatura de Curie crece cuando el contenido de B lo hace de 10% a un 30%. En la figura 6.3 se han representado la temperatura de Curie de ambas series frente a la proporción Fe:B.

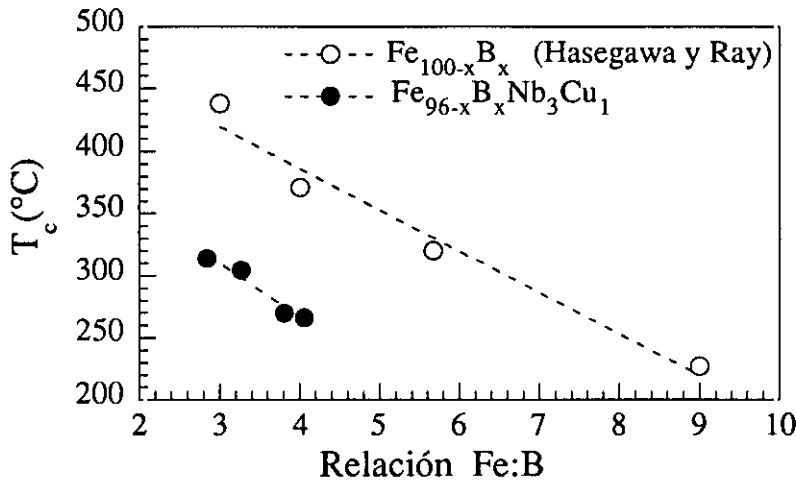


Figura 6.3. Temperatura de Curie frente a la relación de contenidos Fe:B. Los puntos huecos pertenecen a la serie $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ y los puntos llenos a la serie $\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$.

Como puede observarse en la fig. 6.3, la dependencia de la composición en la temperatura de Curie da lugar a un comportamiento similar para ambas series, sin embargo en la serie que contiene además del Fe y B un 3% de Nb y 1% de Cu, las temperaturas de Curie se sitúan bastante por debajo (unos 100°C). Este hecho, puede estar originado por la presencia de átomos de Nb.

Tabla 6.1. Temperaturas de Curie y imanación de saturación (a temperatura ambiente) de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ y de la serie amorfa $\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, con $x=19, 20, 22.5$ y 25 .

MUESTRA	$M_s(\text{T})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1.57	374 *
$\text{Fe}_{71}\text{B}_{25}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	0.90	314
$\text{Fe}_{73.5}\text{B}_{22.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	0.96	304
$\text{Fe}_{76}\text{B}_{20}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	1.01	294
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	1.03	266

* Valor tomado de los resultados de Hasegawa y Ray

6.2.2 Serie $(\text{Fe}_{77}(\text{BNb})_{22}\text{Cu}_1)$

Las medidas de imanación de saturación de la serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$ (con $x=3, 4, 5, 6$ y 7) con respecto a temperatura se han realizado en la balanza de Faraday con un campo máximo de aplicado de 640 kA/m. En la figura 6.4 se muestran los resultados.

A medida que en el material aumenta el contenido de Nb y disminuye el de B se observa que el estado paramagnético se alcanza a temperaturas más bajas. Las temperaturas de Curie obtenidas a partir de las representaciones de $M^{1/\beta}$ ($\beta=0.36$) frente T, se encuentran en la tabla 6.2, donde además se recuerda la imanación de saturación a temperatura ambiente.

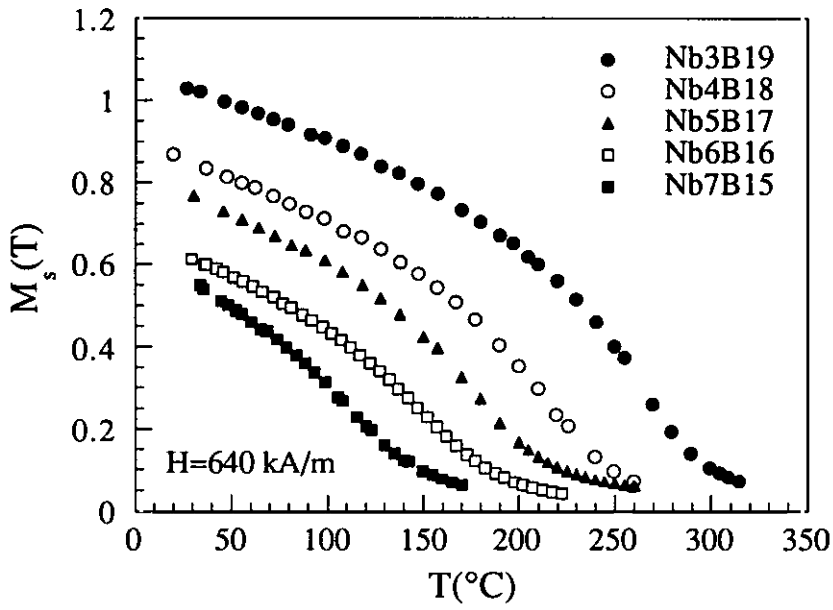


Figura 6.4 Dependencia de la imanación de saturación con la temperatura para la serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x=3, 4, 5, 6$ y 7 .

Si representamos la temperatura de Curie frente al contenido de Nb de las muestras, encontramos que T_c disminuye linealmente a medida que se aumenta el contenido de Nb (o disminuye el de B) (Fig 6.5).

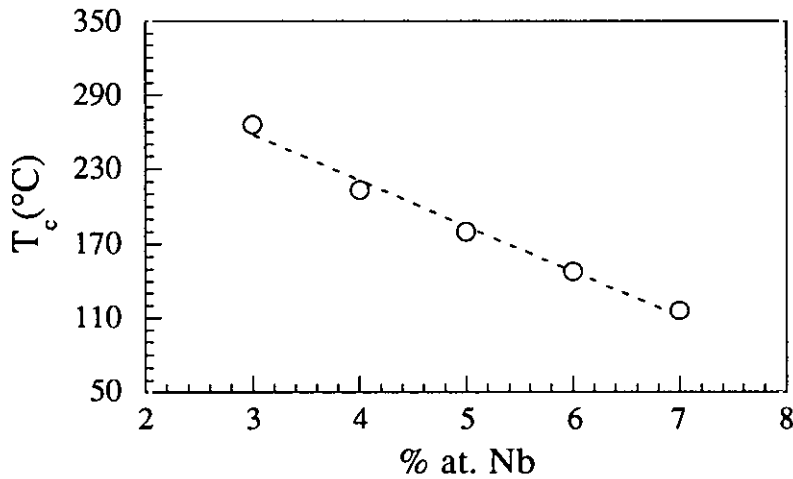


Figura 6.5. Dependencia de la temperatura de Curie con el contenido de Nb de la serie amorfa $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x=3, 4, 5, 6$ y 7 .

La temperatura de Curie disminuye en 150°C cuando el contenido en Nb aumenta de un 3% a un 7%. En este caso la dependencia de la temperatura de Curie con la composición del material es más fuerte. Si comparamos estos resultados con los obtenidos en la sección anterior en la que una disminución de un 6% del contenido de B se reflejaba en un decremento de sólo 50°C de la temperatura de Curie. En la serie con un contenido variable de Nb, dos factores contribuyen a rebajar la temperatura de Curie: por una parte, un aumento del porcentaje atómico de Nb y por la otra una disminución del de B.

Para aclarar cuales de los dos factores tiene mayor peso se han representado en la fig. 6.6 los valores de la temperaturas de Curie en función de la relación Fe:B para las tres series: la serie $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ (ref) (puntos huecos), la serie $\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ (puntos llenos) y $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$ (triángulos).

En la figura 6.6 puede observarse que cuando el contenido de Nb aumenta en el material, se produce un distanciamiento del comportamiento encontrado por Hasegawa y Ray. La presencia de un mayor contenido de Nb en el material provoca un ritmo mayor de disminución de la temperatura de Curie. Por ello, sugerimos que la fuerte dependencia con la composición de la temperatura de Curie de la serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, es debido fundamentalmente al contenido de Nb.

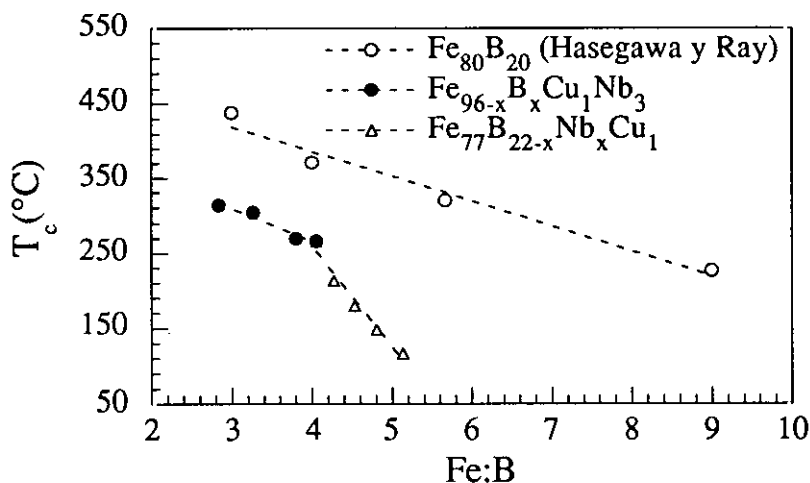


Figura 6.6. Temperatura de Curie frente a la relación de contenidos Fe:B.

Los puntos huecos pertenecen a la serie $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ y los puntos llenos a las series $\text{Fe}_{96-x}\text{B}_x\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ y $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$.

Esta fuerte dependencia lineal de la temperatura de Curie con el contenido en Nb en la serie $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$ en el estado amorfo, explica el comportamiento magnético observado a temperatura ambiente, en el capítulo 4 vimos que tanto la imanación de saturación (pp ##) como del campo magnético medio hiperfino de los resultados Mössbauer (pp##), y la constante de magnetostricción (pp##) decrecían con el contenido en Nb.

Tabla 6.2. Temperaturas de Curie y imanación de saturación (a temperatura ambiente) de la serie amorfa $\text{Fe}_{77}\text{B}_{22-x}\text{Nb}_x\text{Cu}_1$, con $x=3, 4, 5, 6$ y 7.

MUESTRA	$M_s(\text{T})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	1.03	266
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Cu}_1\text{Nb}_4$	0.87	213
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_5$	0.77	180
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{16}\text{Cu}_1\text{Nb}_6$	0.61	148
$\text{Fe}_{77}\text{B}_{15}\text{Cu}_1\text{Nb}_7$	0.54	116

6.3. Aleaciones tratadas

El estudio del comportamiento magnético a temperaturas altas es interesante sobre todo en las muestras parcialmente cristalizadas, en las que coexisten una fase nanocristalina de $\alpha\text{-Fe}$ y una fase intergranular amorfa.

La medida del campo coercitivo se realizó en la instalación de medidas de ciclos de histéresis en el interior del horno empleado para los tratamientos térmicos. Para la medida de la imanación de saturación ha sido necesario utilizar la instalación de la balanza de Faraday. En este caso el campo aplicado ha sido elegido igual 320 kA/m, para que así por un lado se asegurara la saturación del material pero por otro lado no fuera excesivamente alto para evitar la contribución del resto paramagnéticos una vez alcanzada la temperatura de Curie de la fase amorfa.

La evolución del campo coercitivo se estudia bajo un campo máximo aplicado de 12.2 kA/m, mientras que la de M_s para un campo máximo de 320 kA/m. La influencia del campo magnético aplicado sobre la temperatura de Curie puede estimarse a partir de la expresión

$$K_B \Delta T_C \approx \mu_B H_{apl} \quad (6.2)$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann y μ_B el magnetón de Borh. El cociente entre μ_B/K_B es igual a 0.67 T^{-1} , y por lo tanto, la diferencia entre ambos campos aplicados tan sólo se reflejaría en un incremento insignificante de T_C de 0.25°C .

6.3.1. $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$

La evolución con la temperatura de la imanación de saturación de la aleación sin tratar, parcialmente cristalizadas (T_{rec} entre 435 y 485°C) y totalmente cristalizada ($T_{\text{rec}}=520^\circ\text{C}$), se representa en la figura 6.7, para un campo aplicado $H=320$ kA/m.

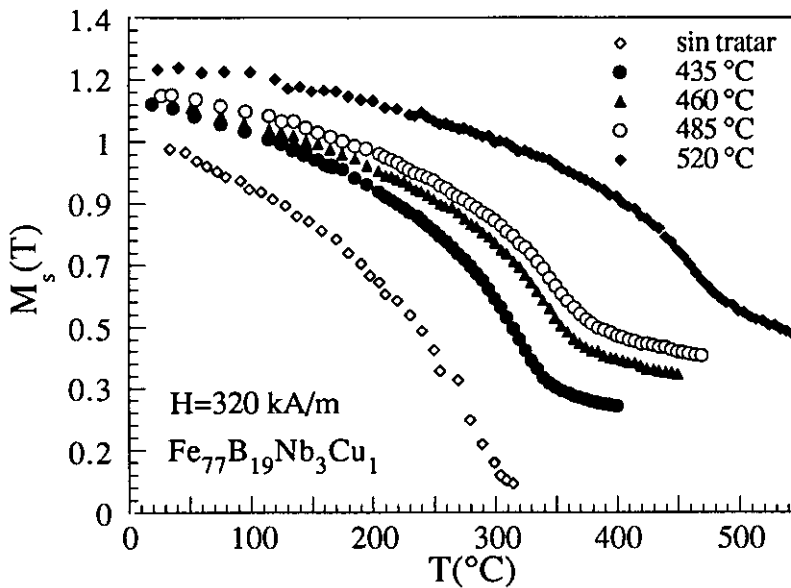


Figura 6.7. Evolución de la imanación de saturación con la temperatura de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ en el estado sin tratar, parcialmente cristalizada (435 - 485°C) y totalmente cristalizada (520°C).

Temperatura de Curie de la interfase amorfa

La existencia de varias fases con distintas temperaturas de Curie en las muestras tratadas queda reflejada en las curvas correspondientes a las muestras tratadas. En ellas, el primer cambio brusco en la curvatura corresponde al cambio que experimenta la interfase, inicialmente ferromagnética, hacia un estado paramagnético. La temperatura de Curie de la fase intergranular amorfa se ha obtenido utilizando dos métodos distintos:

- *Método 1.* Se trata de un método directo: en la gráfica M-T se asigna el cambio brusco de curvatura a la temperatura de Curie (T_{C1}).
- *Método 2.* El segundo método se basa en el ajuste lineal de $M^{1/\beta}$ frente a la temperatura. El coeficiente β se elige de modo que proporcione un mejor ajuste lineal, en nuestro caso para las muestras estudiadas, β se encuentra en el rango entre 0.28-0.24 (T_{C2}).

La evolución de la temperatura de Curie de la fase intergranular amorfa en el estado inicialmente amorfo y tras los distintos tratamientos se encuentra en la figura 6.8.

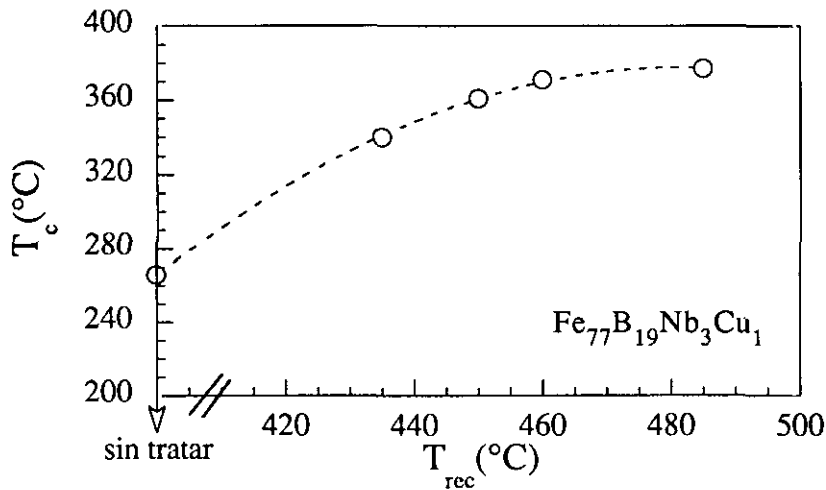


Figura 6.8. Evolución de la temperatura de Curie de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ con los tratamientos térmicos.

Los valores numéricos se hallan en la tabla 6.3. En la Tabla T_{c1} representa el valor de la temperatura de Curie obtenido por el primer método y T_{c2} por el segundo. Como puede verse en la tabla 6.3, ambos métodos proporcionan valores similares.

La temperatura de Curie de la región intergranular amorfa aumenta a medida que se incrementa la fracción cristalizada de α -Fe, así para la muestra recocida a 485°C $T_c = 377$ °C mientras que en el estado inicial amorfo $T_c = 266$ °C. Este hecho es extraño si pensamos que la precipitación de α -Fe conlleva a que la matriz se enriquezca en Nb y B y se empobrezca en Fe. Basándonos en los estudios realizados en las dos secciones anteriores para las series amorfas, en los que vimos el papel tan determinante desempeñado por los átomos de Nb, en reducir la temperatura de Curie de las aleaciones amorfas, lo que cabría esperar es una reducción de la temperatura de Curie de la interfase con los tratamientos térmicos. En la sección siguiente nos detendremos en este interesante aspecto e intentaremos empezar a comprenderlo.

En la curva M-T de la muestra totalmente cristalizada recocida a 520 °C, fig. 6.7, se observa la temperatura de Curie de los compuestos Fe_3B entorno a los 500 °C.

Fracción de α -Fe cristalizada

Por otra parte, podemos estimar el porcentaje de α -Fe presente en la muestra a partir de la imanación de saturación a temperatura suficientemente por encima de la temperatura de Curie de la interfase, y compararlos con los resultados obtenidos a partir de los experimentos Mössbauer. Para temperaturas mayores a la temperatura de Curie de la interfase amorfa la imanación de saturación proviene exclusivamente de la contribución de la fase cristalina de α -Fe, con la excepción de un pequeño resto paramagnético, que en principio podemos despreciar. En la figura 6.9 se representa el porcentaje de α -Fe obtenido a partir del momento magnético a alta temperatura, comparándose con los resultados Mössbauer. Los valores pueden encontrarse en la tabla 6.3

La evolución de la fracción cristalizada de α -Fe con los tratamientos estimada por ambos métodos es semejante, aunque de los resultados de las medidas magnéticas

se obtienen porcentajes algo mayores para todo el rango de recocidos (en torno a un 3% at.).

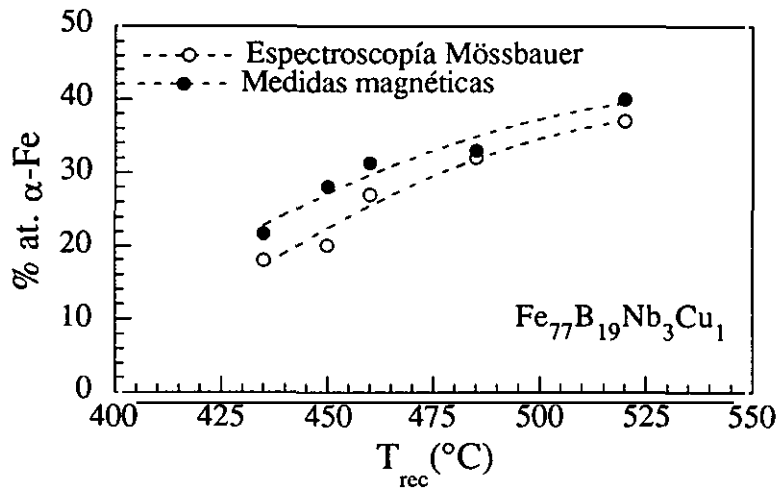


Figura 6.9. Fracción de fase nanocristalizada de α -Fe en función de los tratamientos térmicos en la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Los resultados de la espectroscopía Mössbauer se representan por puntos huecos y los de medidas magnéticas a alta temperatura por puntos llenos.

Evolución del campo coercitivo

En las muestras parcialmente cristalizadas, la fase intergranular amorfa alcanza el estado paramagnético a temperaturas muy inferiores a la correspondiente a la fase nanocristalina de α -Fe. Ello trae consigo el comportamiento magnético macroscópico del material. En la figura 6.10 se muestra la evolución del campo coercitivo con la temperatura para las muestras recocidas a 435, 460 y 485°C. El campo coercitivo aumenta a medida que la región intergranular inicialmente ferromagnética comienza a perder momento magnético. El paulatino aislamiento magnético de los distintos granos cristalinos ferromagnéticos es el origen de este endurecimiento magnético. Por otra parte los valores de campo coercitivo que el material llega alcanzar a altas temperaturas son tan grandes que nos ha sido

imposible con el dispositivo experimental realizar ciclos de histéresis a la temperatura de Curie de la interfase y superiores.

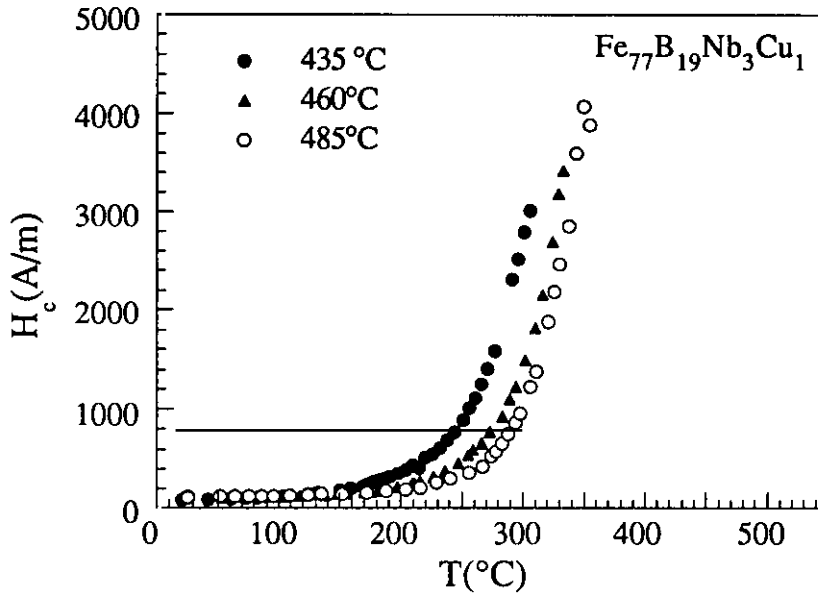


Figura 6.10. Evolución del campo coercitivo con la temperatura de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ recocida a 435, 460 y 485 °C.

Es interesante resaltar que el campo coercitivo comienza a aumentar a temperaturas muy por debajo de la temperatura de Curie de la fase amorfa, así por ejemplo, H_c triplica su valor (aproximadamente a 240 A/m) a una temperatura de 150 °C antes de T_c .

Estos resultados indican que la interconexión de los granos de $\alpha\text{-Fe}$ a través de interacción de canje ferromagnético vía la interfase amorfa, comienza a romperse rápidamente a medida que la matriz intergranular comienza a perder momento. El aislamiento magnético de los granos se manifiesta incluso antes de que se alcance la temperatura de Curie.

Una vez, que la matriz amorfa empieza a perder momento, el factor fundamental que determina la cuantía y el tipo de interacciones entre los granos es la distancia que los separa. Esto es el aislamiento magnético será mas eficaz cuanto más lejanas estén los granos ferromagnéticos.

La separación media entre los distintos granos, Λ , depende de la fracción cristalizada (x) y del tamaño medio de grano (d). Si suponemos granos cristalinos cúbicos homogéneamente repartido en el volumen total unidad y si llamamos N al número de granos cristalinos por unidad de volumen, las siguientes dos expresiones se satisfacen

$$Nd^3 = x \quad (6.3)$$

$$N(d + \Lambda)^3 = 1$$

De (6.3) se obtiene una estimación de la separación media entre los distintos granos, en base a los parámetros experimentales d y x

$$\Lambda = d \left(\frac{1}{x^{1/3}} \right) - d \quad (6.4)$$

Los valores estimados de la distancia media entre los granos cristalinos según la expresión (6.1), se encuentran en la tabla 6.3. La distancia media se reduce con los tratamientos térmicos variando de 21 nm (435°C) a 9 nm (485°C). Estas distancias son lo suficientemente grandes como para impedir interacciones magnéticas entre granos ferromagnéticos.

Si representamos el campo coercitivo frente a la temperatura de la muestra referida a su temperatura de Curie, esto es frente a $T - T_c$, encontramos que las curvas para cada temperatura de recocido prácticamente coinciden (ver fig 6.11). Este hecho indica que el proceso de endurecimiento magnético, en el rango de temperaturas estudiado, es similar en todas las muestras, siendo el aislamiento magnético de los granos que se produce, idéntico en todas las muestras. El origen de este comportamiento tiene probablemente su origen en la separación grande entre granos.

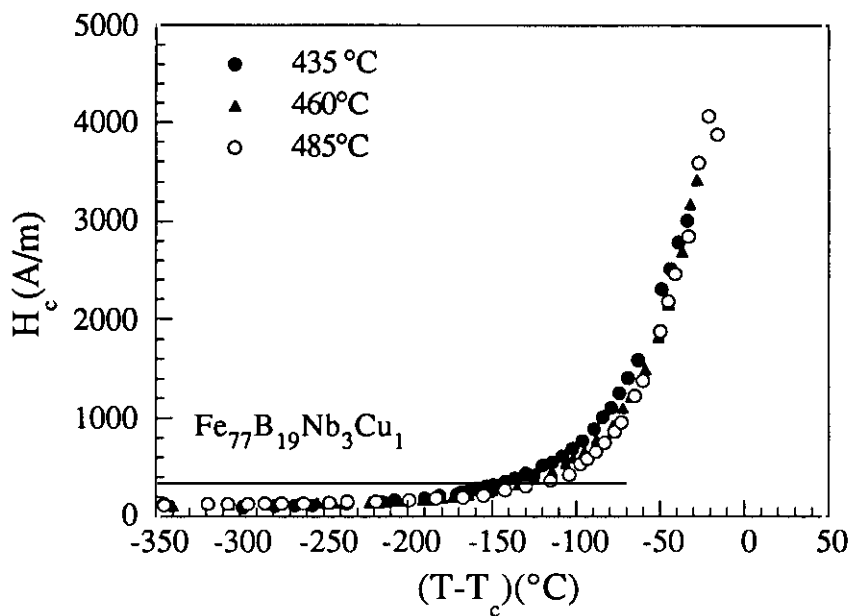


Figura 6.11. Evolución del campo coercitivo con la temperatura de la muestra referida a su temperatura de Curie.

Tabla 6.3. Dependencia con los tratamientos térmicos en la aleación $Fe_{77}B_{19}Nb_3Cu_3$, de la fracción cristalizada de α -Fe obtenida por espectroscopía Mössbauer y por medidas magnéticas, del tamaño de grano (d), de la distancia media intergranular (Λ) y de temperatura de Curie de la matriz amorfa intergranular (T_{c1} y T_{c2} , calculadas por los métodos 1 y 2, respectivamente).

$T_{rec}(^{\circ}C)$	α -Fe(%) (E.Moss)	α -Fe(%) (M. magn.)	$d(nm)$	$\Lambda(nm)$	$T_{c2}(^{\circ}C)$	$T_{c1}(^{\circ}C)^*$
sin tratar					266	
435	18	21	27	21	340	341
450	20	29	26	18	361	361
460	27	31	24	13	371	369
485	32	36	20	9	377	377
520	37	40			495	493

6.3.2. $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$

Iniciamos ahora el estudio de las propiedades magnéticas a alta temperatura de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$. Las curvas de imanación de saturación frente a temperatura realizadas a un campo máximo aplicado de 320 kA/m para muestras en el estado inicial amorfo, en el estado nanocrystalino (recocidas a 455, 475, 530 y 590 °C) y el estado totalmente cristalizado (700°C), se presentan en la Figura 6.12. En las curvas M-T correspondientes a la muestras recocidas a 455-475 y 530 °C es posible reconocer debido al cambio brusco de la curvatura la existencia de dos fases magnéticas con distintas T_c . En cambio en la curva M-T de la muestra recocida a 590 °C esto no es tan evidente, dificultándose la posibilidad de calcular la temperatura de Curie. La curva M-T de la muestra totalmente cristalizada, recocida a 700 °C, no corresponde a la de una muestra con dos únicas fases con distintas temperaturas de Curie, sino que el número de fases parece ser mayor. Este hecho está de acuerdo, con los resultados de difracción de rayos x encontrados en el capítulo 4, donde además de la fase $\alpha\text{-Fe}$ se encontraron Fe_{26}B_6 y Fe_3B Pg##.

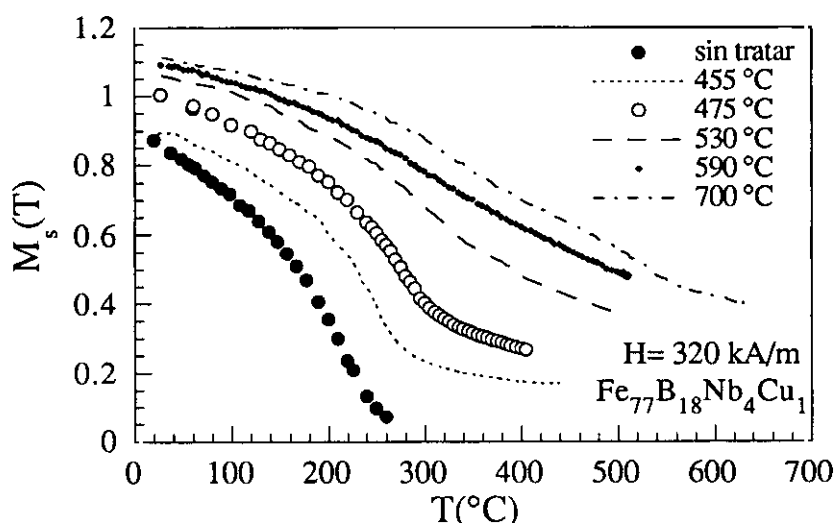


Figura 6.12. Evolución de la imanación de saturación con la temperatura de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$ en el estado sin tratar parcialmente cristalizada (455-590°C) y totalmente cristalizada (700°C).

Fracción de $\alpha\text{-Fe}$ cristalizada

La evolución de la fracción cristalizada de $\alpha\text{-Fe}$ con los tratamientos térmicos,

obtenida apartir de los experimentos de espectroscopía Mössbauer, se compara en la figura 6.13 con la calculada a partir de la medida del momento magnético a alta temperatura, cuando el momento magnético proviene prácticamente en su totalidad de la fase α -Fe. Como sucedió en la aleación con un 3% de Nb, los resultados obtenidos son similares por ambos métodos, siendo la fracción obtenida por medidas magnéticas algo superior (3 % at.).

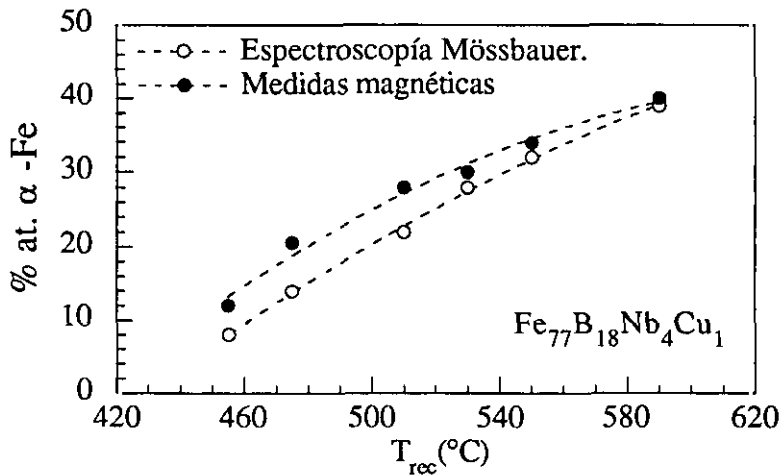


Figura 6.13. Fracción de fase nanocristalizada de α -Fe en función de los tratamientos térmicos de la aleación $Fe_{77}B_{18}Nb_4Cu_1$. Los resultados de la espectroscopía Mössbauer se representan por puntos huecos y los de medidas magnéticas a alta temperatura por puntos llenos.

Temperatura de Curie de la interfase

Las temperaturas de Curie de la región intergranular amorfa se han obtenido utilizando los dos métodos descritos en la sección anterior, pg.##. En general el calculo de T_c se dificulta para muestras recocidas a $T_{rec} > 535^{\circ}C$. Por encima de esta temperatura el método 2 o del ajuste lineal de $M^{1/\beta}$ frente a T , no conduce a ningún resultado. El método 1 o método directo de visualización del cambio de curvatura en la curva M - T es más eficaz en estos casos. Las temperaturas de Curie obtenidas por ambos métodos T_{c1}^* (método 1) y T_{c1} (método 2) pueden

encontrarse en la tabla 6.4. La concordancia de resultados por ambos métodos es buena para temperaturas bajas de recocido ($<510^{\circ}\text{C}$) y se empeora par temperaturas mayores. En la figura 6.14 se ha representado la temperatura de Curie obtenida por el método 1 frente a la temperatura de recocido.

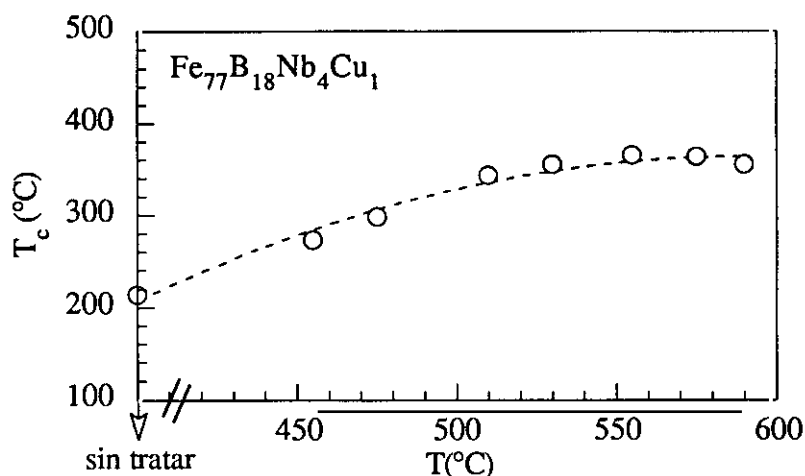


Figura 6.14. Evolución de la temperatura de Curie de la fase amorfa con los tratamientos térmicos de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$

Quizás de las medidas de las curvas M-T, el resultado más sorprendente sea el aumento de la temperatura de Curie de la fase intergranular amorfa a medida que aumenta la fracción nanocristalizada de $\alpha\text{-Fe}$ en el material. Este comportamiento ya se observó en el estudio realizado en la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Como comentamos en la sección anterior, el aumento de la temperatura de Curie de la región intergranular amorfa con la temperatura y con respecto al estado sin tratar es un fenómeno extraño. Teniendo en cuenta que la matriz se enriquece en B y Nb y si pensamos en el papel desempeñado por el Nb en las aleaciones amorfas (pp##), nos sorprende el hecho de que la temperatura de Curie en las muestras recocidas aumente de modo tan considerable. La temperatura de Curie en el estado inicial amorfo es igual a 214°C y evoluciona desde 273 hasta 355°C cuando la temperatura de recocido lo hace de 455 hasta 590°C . La tendencia a aumentar se frena en la muestra recocidas a altas temperaturas ($>575^{\circ}\text{C}$).

Sugerimos dos razones que puedan explicar este comportamiento:

- El origen se halla en las características intrínsecas de la matriz amorfa, sin tener en cuenta posibles interacciones con la fase nanocristalina de α -Fe.
- La fase nanocristalina influye en la naturaleza magnética de la matriz residual

Penetración del campo molecular de α -Fe en la región de frontera

Con el fin de intentar resolver el problema planteado de la temperatura de Curie de la interfase amorfa, se ha llevado a cabo el siguiente experimento: Se han preparado aleaciones amorfas ferromagnéticas de igual composición que la de la matriz intergranular, y posteriormente se han realizado medidas de la temperatura de Curie de estas aleaciones. La composición de la matriz amorfa se ha estimado a partir del porcentaje de fracción cristalizada de α -Fe obtenidos en los experimentos Mössbauer (pp##). Las aleaciones amorfas ferromagnéticas se han preparado por el método de enfriamiento ultrarrápido, las composiciones nominales de las aleaciones fabricadas junto a las temperaturas de recocido a que corresponden, pueden encontrarse en la tabla 6.5:

El carácter amorfo de las aleaciones se ha comprobado mediante difracción de rayos X. Los valores de M_s a temperatura ambiente de las aleaciones se comparan con los valores estimados que se asignaron en el capítulo 4 (pg##) en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Composición nominal de la aleaciones amorfas fabricadas y temperaturas de recocido a las que corresponden. M_s de las matriz residual amorfa experimental y estimada.

$T_{rec}(^{\circ}C)$	Composición estimada de la matriz residual	$M_s(exp.)(T)$	$M_s(esti.)(T)$
475	Fe _{74.2} B _{20.2} Nb _{4.5} Cu _{1.1}	0.90	0.87
530	Fe _{70.7} B _{22.9} Nb _{5.1} Cu _{1.3}	0.75	0.72
590	Fe _{67.1} B _{25.7} Nb _{5.7} Cu _{1.4}	0.62	0.60

En la figura 6.15 se muestran tres gráficas en las que se compara la evolución de la imanación de saturación frente a la temperatura del material en estado nanocristalino y la de la correspondiente matriz residual amorfa (sin nanocristales)

para los tres recocidos (475, 530 y 590 °C). Los valores de la temperaturas de Curie de la aleación amorfa, T_c^a , se encuentran en la Tabla 6.4.

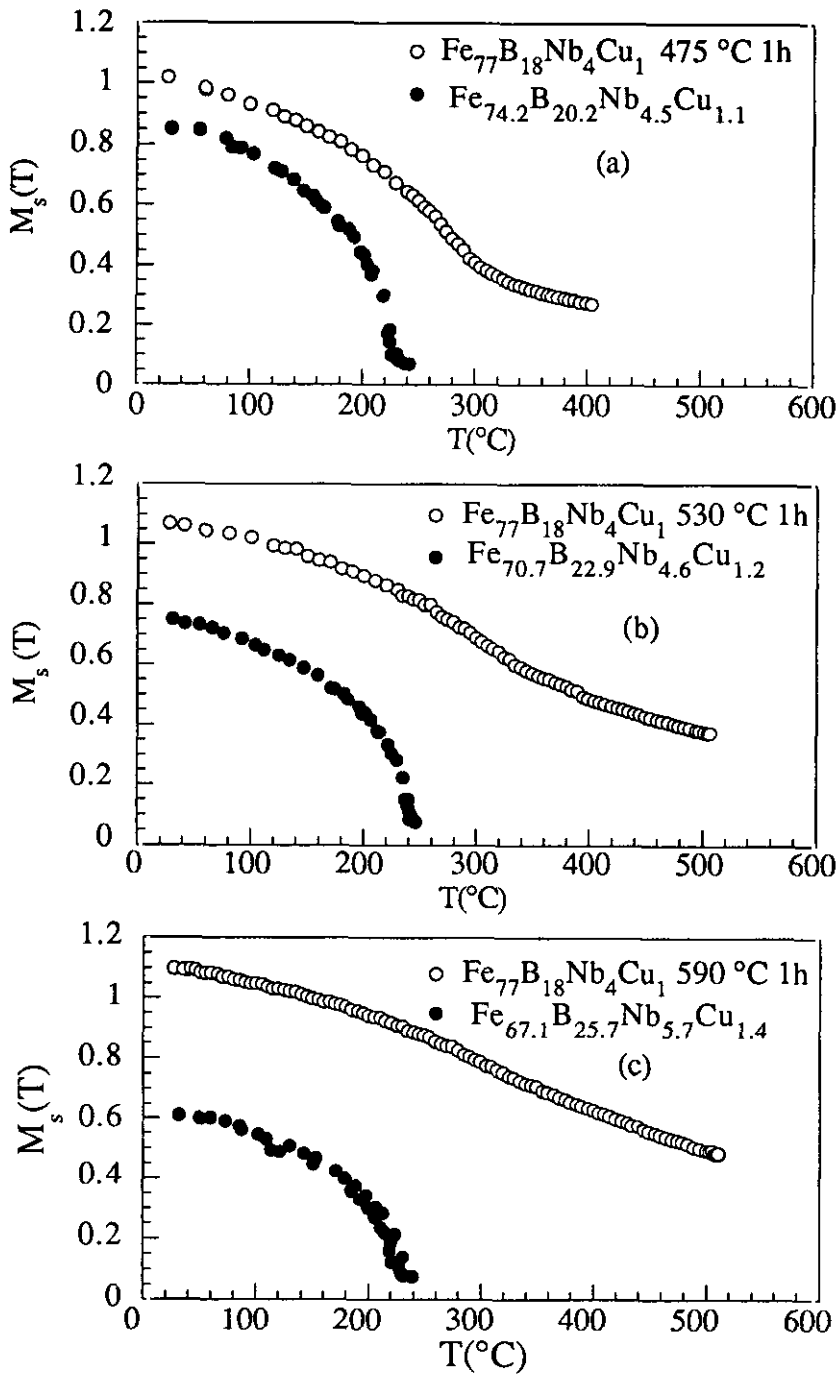


Figura 6.15. Curvas M-T de las aleaciones amorfas de composición nominal iguales a las de la matriz recocidas (a) 475, (b) 535 y (c)

590 °C. Junto a ellas se dibujan también las curvas M-T de la aleación nanocristalizada correspondiente.

De los resultados obtenidos queremos resaltar las siguientes observaciones:

- Las aleaciones amorfas obtenidas presentan temperaturas de Curie ligeramente superiores a la de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ en estado amorfo ($T_c^a=214$ °C), $T_c^a=225$ para la aleación correspondiente a la muestra recocida 475 °C, $T_c^a=240$ °C para la correspondiente a 530 °C y $T_c^a=230$ (590 °C). De hecho, el sospechar que las temperaturas de Curie pudieran ser similares o inferiores a las del estado amorfo, fue lo que puso en marcha la idea de realizar este experimento.
- Las temperaturas de las aleaciones amorfas son considerablemente menores que las de la correspondiente a la matriz intergranular. La diferencia entre ambas temperaturas de Curie aumenta con la temperatura de recocido, 75 °C si trata de la muestra recocida a 475 °C, 115 °C cuando $T_{\text{rec}}=530$ °C y 125 °C si $T_{\text{rec}}=590$ °C. Estas diferencias de temperaturas son mayores que el posible error experimenta cometido en la obtención de las temperatura de Curie. El error que es mayor en las aleaciones recocidas a mayor temperatura podemos acotarlo con valor límite de 40 °C. Además, como puede verse en la figura 6.15, el incremento de la temperatura de Curie depende linealmente de la separación media (Λ) entre granos cristalinos estimada según la ecuación (6.4). Los valores de Λ se encuentran en la tabla 6.4.

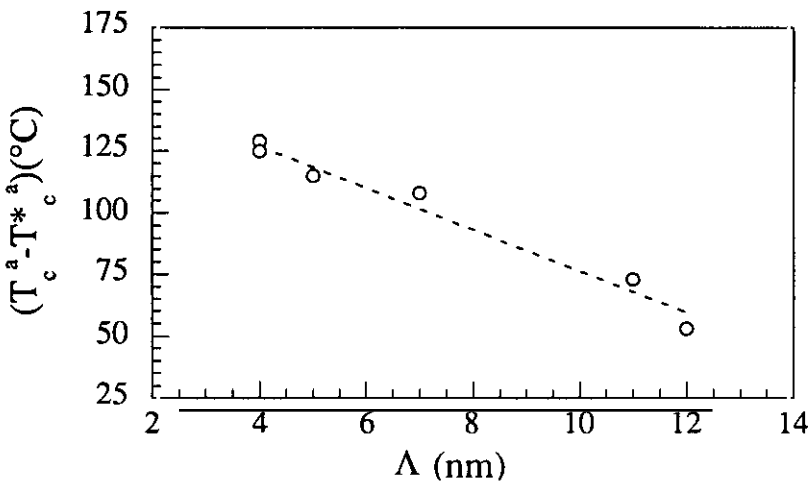


Figura 6.15. Dependencia lineal del incremento de temperatura de Curie con la separación media entre los granos de Fe.

Recientemente se ha observado el mismo comportamiento de T_c en la aleación nanocristalina $Fe_{74.5}B_9Nb_{2.5}Cu_{0.75}$. La explicación que se propone ref##Yavari, se basa en la existencia de un gradiente de composición en la interfase.

Durante la nucleación y el crecimiento de la fase α -Fe, los átomos de Nb y B son expulsados hacia las regiones de frontera. La distribución espacial de estos átomos en la interfase amorfa estará determinada por la coeficiente de difusión atómico. Empíricamente se conoce que la energía de activación de difusión atómica en un medio amorfo es función del volumen atómico. Ya que el volumen atómico del B es mucho menor que el del Nb, este último se difundirá en menor escala. Cabe esperar que mientras la distribución de B sea más o menos homogénea en la región de frontera, el Nb se concentre en las proximidades de los granos cristalinos. Según el modelo propuesto, la zona rica en Nb tendría un espesor de 0.5 nm, decaiendo muy rápidamente hacia la concentración del estado inicial amorfo, en la región central de la frontera. La temperatura de Curie observada provendría casi en su totalidad de la zona central de la interfase, cuyo enriquecimiento en B respecto al estado inicial amorfo, explicaría el aumento observado en la T_c , de acuerdo con la fig.6.6

Si aplicamos estos argumentos a nuestro caso, podemos reestimar la composición nominal de la zona central de la interfase, manteniendo fijo un contenido de Nb del

4% y asignarle una temperatura de Curie a partir de los resultados de la fig.6.6. En la tabla 6.6 se resumen los resultados de la presente discusión.

Tabla 6.6. Composición nominal de la región central de la interfase amorfa, fracción de Fe y B y T_c de la nueva interfase calculada a partir de la fig. 6.6, en función de los tratamientos térmicos.

T_{rec} (°C)	Composición estimada de la región central de la interfase amorfa (Nb=4%)	Fe:B	T_c (°C)
455	Fe _{75.7} B _{19.2} Nb ₄ Cu _{1.1}	3.9	230
475	Fe _{74.6} B _{20.3} Nb ₄ Cu _{1.1}	3.7	240
510	Fe _{72.9} B _{21.8} Nb ₄ Cu _{1.2}	3.3	255
530	Fe _{71.5} B _{23.2} Nb ₄ Cu _{1.3}	3.1	260
555	Fe _{70.4} B _{24.2} Nb ₄ Cu _{1.4}	2.9	270
590	Fe ₆₈ B _{26.5} Nb ₄ Cu _{1.5}	2.6	285

Sin embargo, el incremento de la temperatura de Curie que predice una contribución de este tipo, no es suficiente para explicar toda la diferencia observada. Las diferencias entre los valores de T_c representados en la tabla 6.6 y los experimentales (T_c^a) están comprendidas entre 45 °C en la muestra recocida a 455°C y 95 si $T_{rec}=530^\circ\text{C}$.

Por ello todo parece apuntar a que la naturaleza magnética de la interfase amorfa se ve modificada por la presencia de los granos nanocristalinos ferromagnéticos.

Existen, en principio, dos tipos de interacciones que pueden explicar este fenómeno:

- Una penetración del campo de canje ferromagnético en la región amorfa de interfase y/o
- Interacciones magnetósticas entre los momentos magnéticos de la matriz amorfa y los de los granos de $\alpha\text{-Fe}$.

Para ambos casos, existe un campo magnético efectivo, campo molecular o campo magnetostático, que polariza la interfase amorfa por encima de su temperatura de

Curie, y que como consecuencia, provocará un aumento de su temperatura de Curie.

Las diferencias entre el campo molecular de canje y el magnetostático, residen tanto en su magnitud como en su alcance. El campo magnetostático es un campo de largo alcance que en el interior de la matriz toma valores máximos en torno a 1T. En cambio, el campo molecular efectivo toma un valor en la superficie interior de los granos de α -Fe cercano a 1000 T, pero es de esperar que decaiga exponencialmente, en la dirección perpendicular a la interfase, en una o dos distancias atómicas. Si consideramos que el campo molecular de la capa atómica inmediatamente adyacente a los cristallitos de Fe toma un valor de 500 T, el campo magnético efectivo en la interfase dependerá del espesor de esta (Λ). Si Λ equivale a 500 distancias interatómicas el campo magnético efectivo, tomará valores del orden del campo magnetostático. Pero si Λ se reduce, el campo molecular promediado, aún decaiendo muy rápido, resulta ser mucho mayor que el campo magnetostático. Además el incremento observado de la temperatura de Curie en torno a 100 °C, debe ser debido a un campo efectivo muy grande, mucho mayor que el producido magnetostáticamente.

En base a estos argumentos, proponemos la siguiente explicación del aumento de la temperatura de Curie, T_c^a . El acoplo vía interacción de canje entre los átomos de Fe cristalinos y los átomos de la matriz, induce ferromagnetismo en las capas atómicas adyacentes a los granos de Fe y a través del acoplo de canje el orden magnético se propaga en el interior de la matriz, dando lugar a una imanación espontánea por encima de su temperatura de Curie.

Podemos definir una longitud de penetración de canje fenomenológica, l , del siguiente modo. El valor experimental de la temperatura de Curie de la matriz intergranular, T_c^a , está comprendido entre el valor de la temperatura de Curie de los cristales de Fe (T_c^{cr}) y la de la aleación amorfa de igual composición a la interfase, (T_c^*). Si suponemos la región intergranular limitada por dos superficies cristalinas paralelas situadas en $z=0$ y $z=\Lambda$ y una distribución en forma de escalón de la temperatura de Curie (ver esquema figura 6.16).

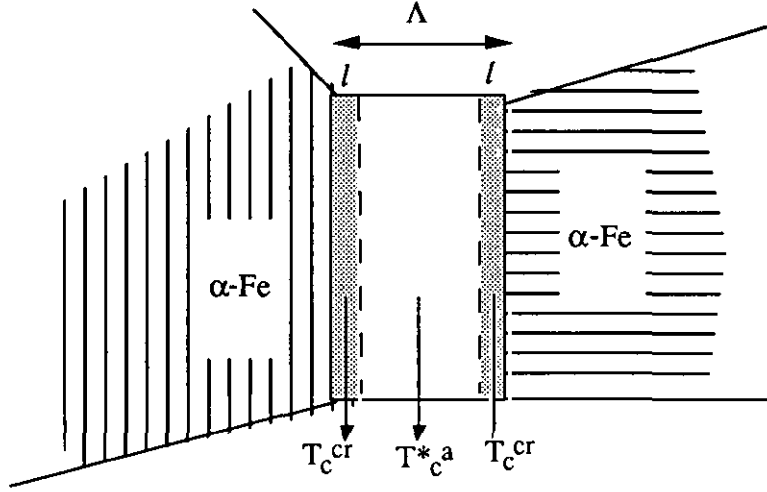


Figura 6.16. Esquema de la distribución de temepeturas de Curie en la región intergranular amorfa.

En la regiones comprendidas entre 0 y l, y entre $\Lambda-l$ y Λ , la temperatura de Curie será T_c^{cr} , mientras entre l y $\Lambda-l$, toma el valor de T_c^{*a} , de este modo podemos escribir T_c^a como un promedio lineal entre ambas

$$T_c^a = \frac{2lT_c^{cr} + (\Lambda - 2l)T_c^{*a}}{\Lambda} \quad (6.5)$$

La ecuación (6.5) puede expresarse también como:

$$T_c^a = T_c^{*a} + (T_c^{cr} - T_c^{*a}) \frac{2l}{\Lambda} \quad (6.6)$$

Los valores estimados de la longitud de penetración de canje, según (6.6), se representan en la figura 6.17 en función de la temperatura de recocido. Los valores de la longitud de penetración de canje están comprendidos entre 5.8 y 4.5 Å.

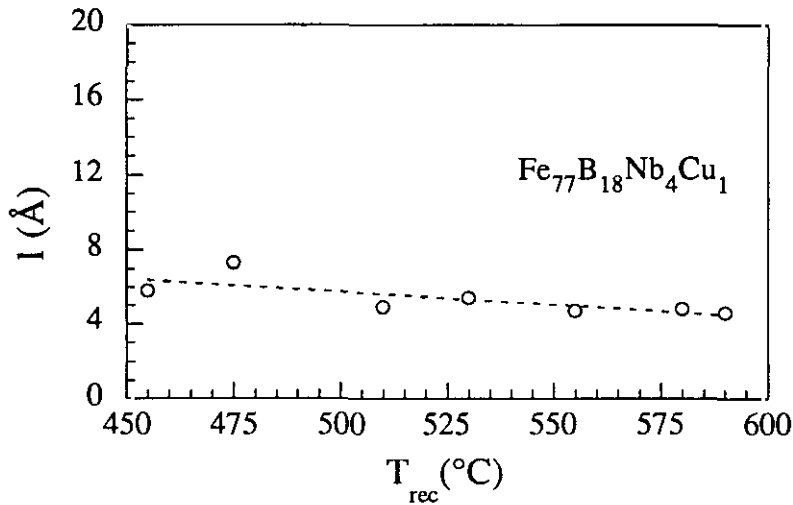


Figura 6.17. Dependencia de la longitud de penetración de canje estimada con los tratamientos térmicos.

Como conclusión, podemos resaltar los siguientes aspectos:

- La temperatura de Curie de la matriz amorfa intergranular se incrementa notablemente, debido a la interacción con partículas ferromagnéticas de mayor temperatura de Curie.
- En el rango de tratamientos térmicos estudiados, el incremento de T_c se hace mayor cuando se acorta la distancia media de separación de los granos cristalinos.
- La temperatura de Curie experimental puede obtenerse como la suma promediada de las temperaturas de Curie de la matriz amorfa sin granos ferromagnéticos y la de los cristales.
- El mecanismo físico que se sugiere como origen de este comportamiento es una penetración del campo molecular de canje del Fe en la matriz amorfa.
- El parametro relevante es la relación entre la longitud de penetración de canje y el espesor de la interfase: $2l/\lambda$. En las muestras nanocristalinas estudiada esta relación esta comprendida entre 0.1 y 0.25. Para estos valores el efecto de la penetración del canje es probablemente mucho mayor que el correspondiente a

interacciones magnetostáticas. En cuanto a las interacciones magnetostáticas, es probable que también contribuyan a aumentar la temperatura de Curie de la matriz, pero es de esperar que su influencia será relevante cuando la relación $2l/\lambda$ sea mayor que un número crítico de distancias interatómicas.

Evolución del campo coercitivo

La evolución del campo coercitivo con la temperatura para las muestras recocidas a 455, 475, 530, 555, 580 y 590 °C, se presenta en la figura 6.16. Se observa como a partir de una cierta temperatura el campo coercitivo empieza a crecer. Este aumento está ligado a una pérdida de momento magnético en la región intergranular, que favorece un aislamiento magnético de la fase nanocristalina, y es más abrupto para muestras tratadas a temperaturas menores de recocido.

Por otro lado, mientras que en la curva correspondiente a la muestra recocida a 455°C el campo coercitivo aumenta siempre hasta que experimentalmente dejamos de poder medirlo. En las curvas correspondientes a muestras tratadas a mayores temperaturas el campo coercitivo alcanza un valor máximo a partir del cual empieza a disminuir. Las temperaturas a las que el campo coercitivo se hace máximo, $T_{H_{cmax}}$, se desplazan hacia temperaturas superiores cuando las temperaturas de los tratamientos térmicos son mayores. Los valores de dichas temperaturas se encuentran en la tabla pueden encontrarse en la tabla 6.#. En estos sistemas existen dos contribuciones al campo coercitivo con diferente dependencia térmica. Por un lado, las interacciones de canje entre los distintos granos a través de interfase. Esta componente tiende a reducir el campo coercitivo y al incrementarse la temperatura deja de ser efectiva, debido a la pérdida de la naturaleza ferromagnética de la interfase. Por otro lado, la energía magnetocristalina de los granos de α -Fe contribuye aumentando el campo coercitivo, sin embargo ya que la energía de anisotropía magnetocristalina del Fe es una función decreciente de la temperatura (Ref##Chikazumi pg 151.), esta contribución también lo es. El máximo del campo coercitivo se alcanza para la temperatura por la cual las dos contribuciones se compensan.

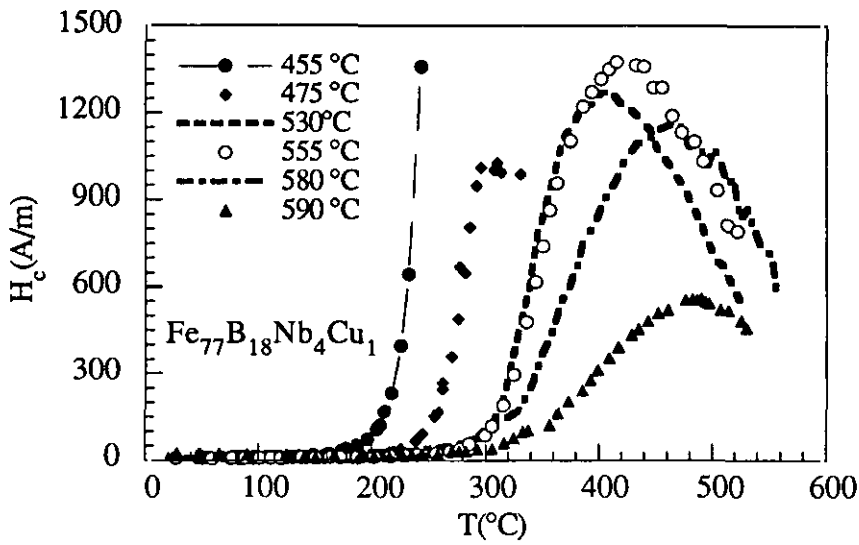


Figura 6.16. Evolución del campo coercitivo con la temperatura de las aleaciones de $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$ nanocristalinas recocidas entre 455 y 590°C.

Si comparamos para los diferentes tratamientos térmicos la evolución del campo coercitivo, tomando como origen de temperaturas para cada curva su temperatura de Curie, vemos que las curvas representadas en la figura 6.17 se comportan de modo distinto a las correspondientes a la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. Recordemos que para estas, las curvas coincidían prácticamente.

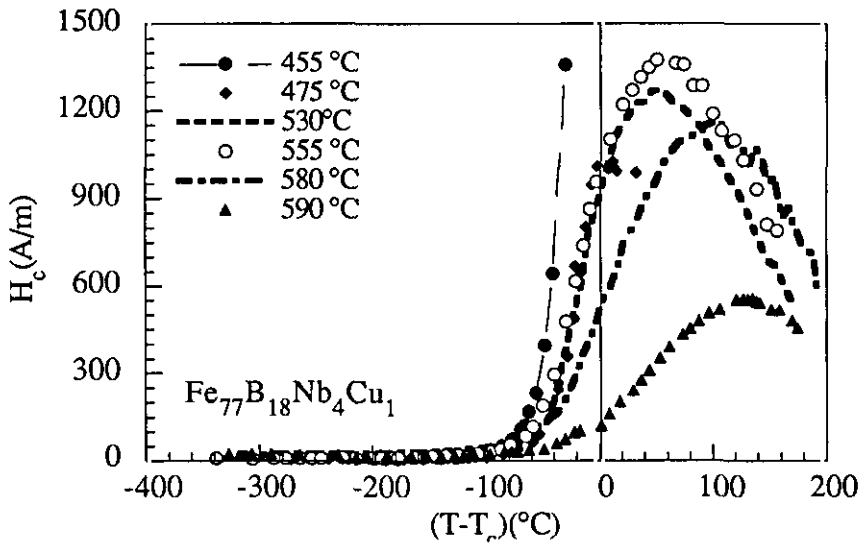


Figura 6.17. Evolución del campo coercitivo con la temperatura de la muestra referida a su temperatura de Curie.

La figura 6.17 muestra como las curvas correspondientes a los distintos recocidos empiezan a diferenciarse cuando la temperatura de la muestra está a unos 100°C de la temperatura de Curie, indicando que en el proceso de endurecimiento magnético se introduce un nuevo factor que depende de cada muestra. El endurecimiento magnético se retarda para las muestras tratadas a mayor temperatura en las que existe una mayor fracción mayor de fase cristalizada de α -Fe. Incluso el campo coercitivo sigue aumentando por encima de la temperatura de Curie de la fase amorfa en las muestras recocidas a 530 °C y 590 °C. Estos resultados sugieren que las interacciones de canje entre los granos ferromagnéticos juegan un papel esencial:

- por un lado antes de que se alcance la temperatura de Curie de la región intergranular, las interacciones de canje ferromagnético entre los granos de α -Fe retardan el crecimiento del campo coercitivo.
- Por otra parte estas interacciones de canje siguen siendo efectivas por encima de la temperatura de Curie, se siguen transmitiendo una vez que la matriz ha dejado de ser ferromagnética.

La intensidad que las interacciones pueden llegar a tomar depende principalmente de las distancias de separación entre los granos ferromagnéticos. La distancia media, l , depende del tamaño de grano y de la fracción cristalizada. Los valores de l estimados según la relación (6.1) se encuentran en la tabla 6.4. La distancia media estimada se reduce de 12 nm en la muestra recocida a 455 °C a 4 nm en la muestra tratada a 590°C.

Por último como resumen, en la figura 6.18, se comparan los parámetros relevantes del comportamiento magnético a alta temperatura de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$. La temperatura de Curie de la matriz residual amorfa (T_{C1}^*), la temperatura a la que el campo coercitivo se hace máximo ($T_{H_{Cmax}}$), la temperatura de la matriz residual (sin nanocristales) T_{C2} y la distancia media de separación entre granos (l) se representan en función de la temperatura de recocido.

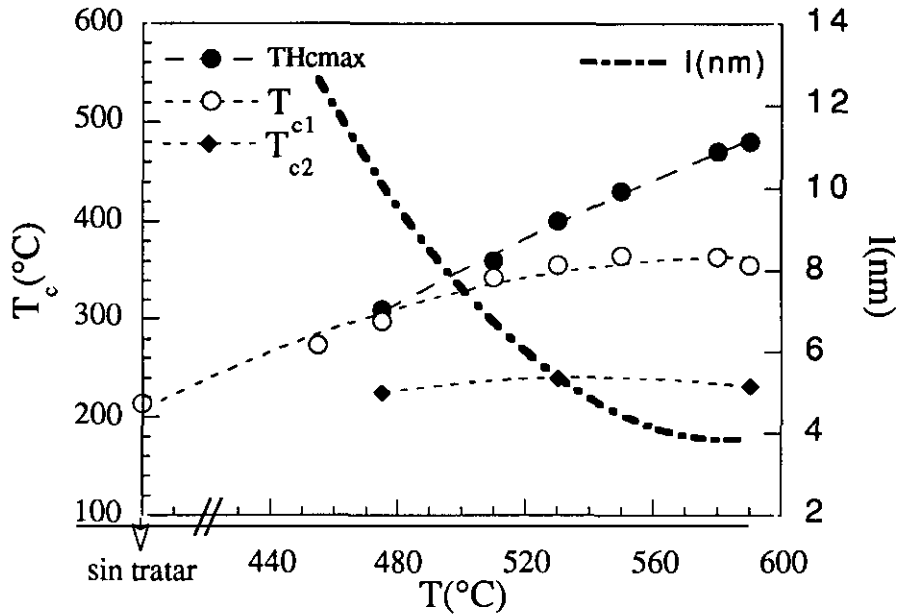


Figura 6.18. Evolución con los tratamientos térmicos de la temperatura del campo coercitivo máximo (T_{Hcmax}), de la temperatura de Curie de la fase amorfa de la aleación $Fe_{77}B_{18}Nb_4Cu_1$ T_{c1}^* , de la temperatura de Curie de las aleaciones amorfas de igual composición que las regiones intergranulares, T_{c2} y de la separación media entre los granos nanocristalinos de α -Fe.

La figura muestra cómo las temperaturas de Curie de la matriz residual amorfa y la del máximo del campo coercitivo se separan a medida que aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos, siendo la separación térmica máxima de 125 °C para la muestra recocida a 590 °C. El distanciamiento entre ambas curvas ocurre cuando la separación media entre granos es menor a 8 nm. Muy por debajo de las curvas de la temperatura de Curie de la interfases y del máximo de campo coercitivo se encuentra la de la las temperaturas de Curie de la aleación amorfa de composición nominal igual a la de la interfase entre granos cristalinos.

Tabla 6.4. Dependencia con los tratamientos térmicos de la fracción cristalizada de α -Fe obtenida por espectroscopía Mössbauer y por medidas magnéticas, tamaño de grano (d), distancia media intergranular (l), temperatura de campo coercitivo máximo ($T_{H_{cmax}}$), temperatura de Curie de la fase amorfa de la aleación $Fe_{77}B_{18}Nb_4Cu_1$ (T_{c1}^* obtenida por el método 1 y T_{c1} por el método 2) y temperatura de las aleaciones amorfas de igual composición a las regiones intergranulares, (T_{c2}).

T_{rec} (°C)	% at.Fe E. Moss	% at.Fe M.Magn.	d (nm)	l (nm)	$T_{H_{cmax}}$ (°C)	T_{c1}^* (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)
sin tratar	-	-	-	-	-		214	
455	8	12	9	12	-	273	272	
475	14	21	10	11	310	298	304	225
510	22	28	10	7	360	343	350	
530	28	30	10	5	400	355	372	240
555	32	34	10	4	435	365		
580	32	36	11	4	470	364		
590	39	40	12	4	480	355	385	230
700	33	37	80	-	-			

6.3.3. $Fe_{88}B_4Zr_7Cu_1$

Por último vamos a estudiar el comportamiento magnético a altas temperatura de la aleación nanocristalina $Fe_{88}B_4Zr_7Cu_1$. La dependencia de la imanación a un campo aplicado de 320kA/m en un rango de temperaturas entre ambiente y 650 °C para muestras recocidas entre 500 y 700 °C se representa en la figura 6.19.

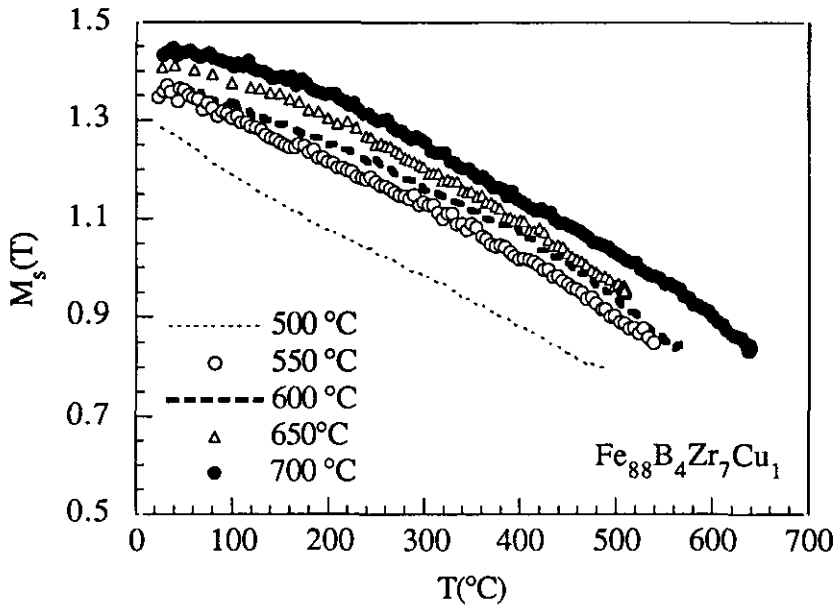


Figura 6.19. Evolución de la imanación de saturación con la temperatura (25-650 °C) de la aleación $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ en el estado sin tratar y tras diferentes tratamientos térmicos.

Estas curvas M-T difieren de las correspondientes a las muestras estudiadas con anterioridad. Por una parte la fracción cristalizada de $\alpha\text{-Fe}$ es mayor que en las aleaciones nanocristalinas, así para $T_{\text{rec}}=550$ la fracción de $\alpha\text{-Fe}$ es de un 55 %, mientras que en las anteriores nanocristalinas el porcentaje de $\alpha\text{-Fe}$ siempre era menor de 40 %. Esto dificulta la posibilidad de visualizar en las curvas experimentales la temperatura de Curie de la fase amorfa intergranular. Además, Estas muestras presentan en el estado inicial amorfo una temperatura de Curie cercana a la ambiente y que evoluciona hacia temperaturas mayores con los tratamientos térmicos. Por tanto, es posible, que sobre todo para muestras tratadas a menores temperatura de recocido, no conozcamos la imanación de saturación en el intervalo completo de temperaturas. De ahí la razón de reunir en una misma figura (fig.6.20) los resultados obtenidos a bajas y altas temperaturas.

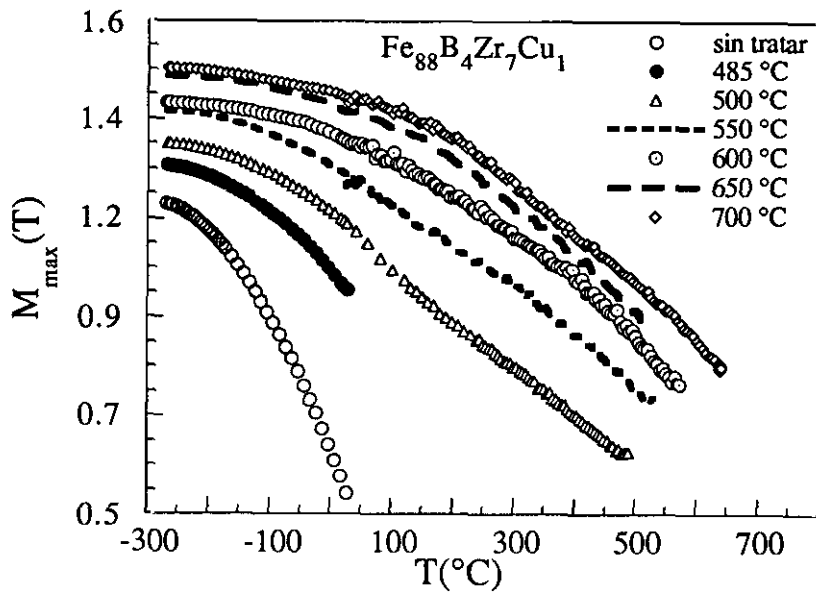


Figura 6.20. Evolución de la imanación de saturación con la temperatura (entre - 268 °C y 650 °C) de la aleación $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ en el estado sin tratar y recocida a diferentes temperaturas.

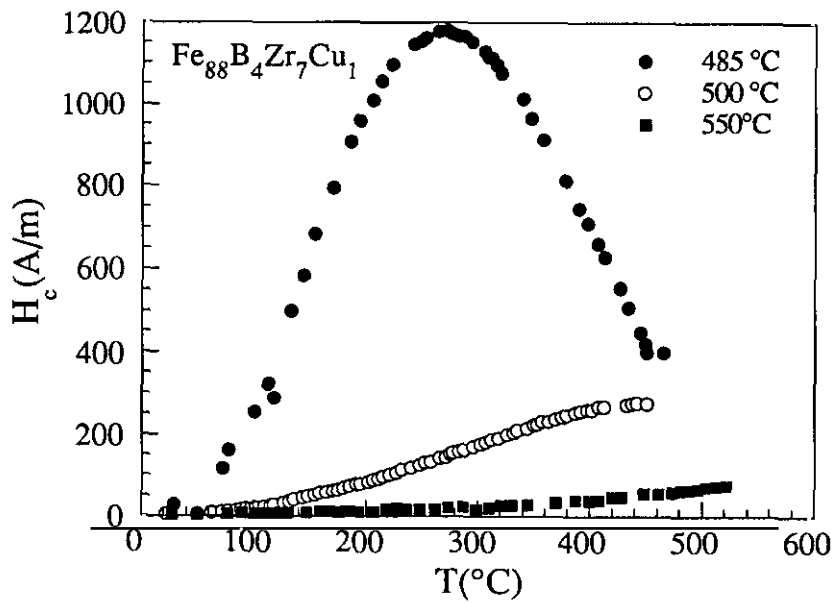


Figura 6.21 Evolución del campo coercitivo con la temperatura de las aleaciones de $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ nanocristalinas recocidas a 485, 500 y 550°C.

De la curva M-T (fig.6.20), correspondiente a la muestra recocida a 500 °C la temperatura de Curie de interfase amorfa resulta ser igual 135 °C, Este valor es el más bajo encontrado en las aleaciones estudiadas en este capítulo. Para temperaturas mayores de recocidos nos es imposible reconocer las temperaturas de Curie de la región intergranular.

Quizás del comportamiento magnético a alta temperaturas de esta aleación, la evolución del campo coercitivo sea lo más significativo. En la figura 6.21 se representa dicha evolución para muestras recocidas a 485, 500 y 550 °C.

De las medidas experimentales que se muestran en la figura 6.21 sumarmos los aspectos más interesantes.

- En primer lugar, nos llama la atención que para las muestras recocidas a 485 y 500 °C, el aumento del campo coercitivo se observa a partir de temperatura ambiente. Este hecho corrobora que para estas temperaturas de recocido la temperatura de Curie de la interfase amorfa sea baja. En la muestra recocida a 550 °C es preciso alcanzar mayores temperaturas (~300 °C) para empezar a percibir un incremento de H_c .
- El ritmo de incremento del campo coercitivo con la temperatura depende fuertemente de los tratamientos térmicos. Ello implica que la interconexión vía interacción de canje entre los granos de α -Fe se fortalece con los tratamientos. Dos mecanismos pueden explicar este comportamiento. El primero es un aumento de la temperatura de Curie de la fase intergranular, pero esto sólo retrasaría la temperatura a la que empieza a ser efectivo el aislamiento magnético y no al modo cómo este se manifiesta. El segundo mecanismo sería un aumento de las interacciones entre granos vía la matriz, sea la naturaleza magnética de esta, paramagnética o ferromagnética. El parámetro decisivo que determina la magnitud de las interacciones entre granos es la separación entre ellos. De la expresión (6.1) se ha estimado estas resultando ser igual a 4 nm si $T_{rec}=485^\circ\text{C}$ y 3nm para $T_{rec}=500-550^\circ\text{C}$ (Ver tabla 6.6). Estos valores resultan ser los más pequeños de las aleaciones estudiadas en el presente capítulo.

En la figura 6.22 se comparan la fracción cristalizada de α -Fe obtenida através de la espectroscopía Mössbauer y de la medida del momento magnético a temperatura

suficientemente alta. El % at. obtenido por medidas magnéticas es un 8 % at.mayor al obtenido por espectroscopía Mössbauer. Los valores numéricos pueden encontrarse en la tabla 6.6

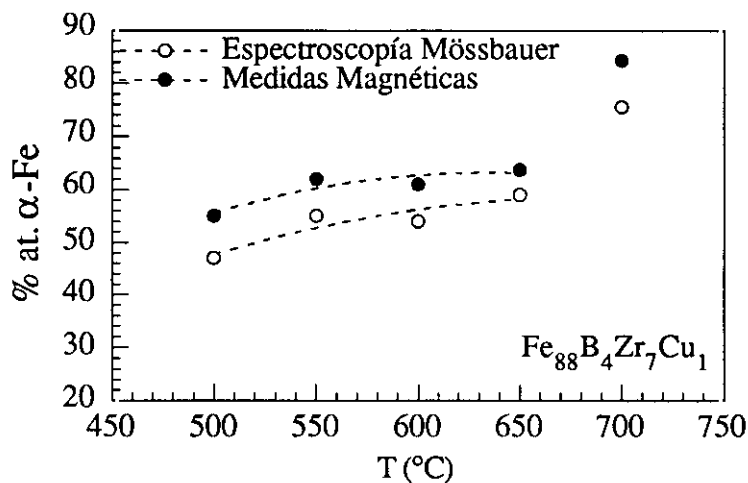


Figura 6.22. Fracción de fase nanocristalizada de α -Fe en función de los tratamientos térmicos de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$. Los resultados de la espectroscopía Mössbauer se representan por puntos huecos y los de medidas magnéticas a alta temperatura por puntos llenos.

Tabla 6.6 Dependencia con los tratamientos térmicos en la aleación nanocristalina $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$, de la fracción cristalizada de α -Fe obtenida por espectroscopía Mössbauer y por medidas magnéticas, del tamaño de grano (d), de la distancia media intergranular (l), de temperatura de Curie de la matriz amorfa intergranular (T_c) y de la temperatura del máximo de H_c .

T_{rec} (°C)	% at.Fe E. Moss	% at.Fe M.Magn.	d (nm)	l (nm)	T_{c1}^* (°C)	$T_{H_{c\text{max}}}$ (°C)
sin tratar						
485	40		11	4		265
500	47	55	11	3	135	
550	55	62	12	3		
600	54	61	12	3		
650	59	64	11	2		
700	73.5	83.5	39			

Capítulo 7

Conclusiones y futuros trabajos

Por último, en este capítulo presentamos los resultados más relevantes del presente trabajo y las conclusiones que de ellos pueden extraerse. El trabajo se ha centrado en la caracterización estructural y magnética de aleaciones nanocristalinas ricas en Fe.

- La presencia de átomos de Cu y Nb en pequeña cantidad en los amorfos ferromagnéticos de Fe-B, modifica el proceso de cristalización del material, permitiendo tras adecuados tratamientos térmicos obtener estructuras nanocristalinas.
- En el estado nanocristalino coexisten una fase cristalina de α -Fe, con tamaño de medio grano entre 10 y 30 nm y una fase intergranular amorfa. La naturaleza magnética de la interfase es generalmente ferromagnética blanda, pudiendo existir pequeñas regiones no ferromagnéticas.
- La aleación inicial amorfa $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, presenta una estructura nanocristalina de α -Fe, con tamaño medio de grano entre 20 y 30 nm, si se somete el material a tratamientos térmicos por encima de la primera temperatura de cristalización. La fracción nanocristalizada de α -Fe, crece con la temperatura de recocido, siendo un 32% el porcentaje máximo. No obstante, un tamaño de grano mayor que la longitud de correlación de canje ferromagnético (15 nm), conduce a que las propiedades magnéticas blandas se empeoren con respecto al estado inicial amorfo.
- De los estudios calorimétricos se deduce que un contenido creciente de Nb en estos materiales conduce a que sea necesario comunicar una mayor energía térmica, para desencadenar el proceso de cristalización. El Nb tiene un papel estabilizador del estado amorfo y por ello limita el crecimiento del grano cristalino.
- El efecto de aumentar en 1% el contenido de Nb (con respecto a la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) en la estructura y las propiedades magnéticas del estado nanocristalino se ha estudiado en la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$. El tamaño de grano de la fase α -Fe se reduce sorprendentemente hasta 10-12 nm y ello se

traduce en las propiedades magnéticas. El campo coercitivo no aumenta con respecto al estado inicial amorfo, en cambio si lo hace, la imanación de saturación debido a la contribución del momento magnético de la fase de α -Fe. El porcentaje máximo cristalizado (39%) es similar a la aleación con 3% de Nb.

- Del estudio de la aleación $\text{Fe}_{88}\text{B}_4\text{Zr}_7\text{Cu}_1$, resaltamos que en el estado inicial amorfo, la temperatura de Curie del material es cercana a la temperatura ambiente. Tanto el ciclo de histéresis, bajo un campo máximo aplicado de 14,4 kA/m y la espectroscopía Mössbauer indican que el material se halla en estado paramagnético. Posteriores tratamientos térmicos dan lugar a la aparición de una estructura nanocristalina de α -Fe (47-59%), con tamaño de grano medio de 10-12 nm. La precipitación de la fase α -Fe también conlleva cambios en la naturaleza ferromagnética de la región intergranular, la cual evoluciona hacia un estado ferromagnético que se refuerza con los distintos tratamientos térmicos. Todo ello, se traduce en unas propiedades magnéticas blandas excelentes, campos coercitivos de 2.5-3 A/m, y una imanación de saturación máxima de 1.4 T.
- En todas las aleaciones nanocristalinas estudiadas la cristalización total del material trae consigo un endurecimiento magnético, originado por el crecimiento del tamaño de grano de la fase α -Fe o/y por la precipitación de inclusiones con alta anisotropía magnetocristalina.
- En cuanto al estudio de las propiedades magnéticas a altas temperaturas, es sin duda el capítulo más interesante de esta memoria. El resultado más importante es la discrepancia entre las temperaturas de Curie de la fase intergranular amorfa en el estado nanocristalino y de una aleación amorfa de composición similar a la interfase pero sin la presencia de nanocristales. El incremento de la temperatura de Curie observado en la aleación nanocristalina (entre 75-125 °C), corresponde a un aumento del campo molecular de 100 T, lo que sugiere que el campo de canje penetra la región intergranular paramagnética. El incremento de la temperatura de Curie depende de la separación media entre los granos ferromagnéticos y depende, por tanto, de la fracción cristalizada.

- Las interacciones magnéticas entre los granos ferromagnéticos por encima de la temperatura de Curie de la interfase, se pone de manifiesto en el hecho, que el campo coercitivo continua aumentando por encima de la temperatura de Curie de la interfase. El parámetro importante vuelve a ser la separación entre los granos. En la aleación $\text{Fe}_{77}\text{B}_{18}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$ las muestras tratadas a temperaturas más bajas, para las cuales la fracción cristalizada es pequeña (12-21%), siendo la distancia media estimada entre partículas 12-11 nm, la temperatura de Curie del la interfase y la temperatura del máximo del campo coercitivo prácticamente coinciden. En cambio, para muestras nanocristalinas con un mayor porcentaje de fracción cristalizada (30-40%), y por tanto una distancia media 5-4 nm, las divergencias entre ambas temperaturas llegan a ser mayores a 100 °C.

Bibliografía

- 1 A. Hernando, "Vidrios metálicos", ed ntonio
- 2 A. Hernado, Phys. Rev,
- 3 H. Gleiter, " Nanocrystalline Materials", ed. Pergamon Press, (1990).
- 4 "Nanophase Materials", editado por G. C. Hadjipanayis y R.W. Siegel, ed. Kluwer Academic Publishers, (1994).
- 5 A.S. Edelstein, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 73, (1994).
- 6 Jackie Y. Ying, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 37, (1994).
- 7 K.J. Klabunde, J.V.Stark, O.Koper, C. Mohs, A. Khaleel, G. Glavee, D.Zhang, C. M. Sorensen and G.C. Hadjipanayis. "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 1, (1994).
- 8 C.M.Sorensen,Q. Li, H.K. Xu, Z.X.Tang, K.J. Klabunde y G.C. Hadjipanayis. "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers pg. 109, (1994).
- 9 H. J. Fecht, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers pg. 125, (1994).
- 10 Yavari y Desré, Physi
- 11 P. Crespo
- 12 Y. Yoshizawa, S. Oguma, y K.Yamauchi, J. Appl. Phys., 64 (10), pg.6044, (1988).
- 13 M.L. Trudeau, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 153, (1994).
- 14 M.L. Trudeau, D. Dussault, A. Van Neste and R. Schulz, Phys. Rev. Lett. 64, 99, (1990).
- 15 D.P.E. Dickson, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 729, (1994).
- 16 R.B. Frankel y R.P.Blakemore, Bioelectromagnetics, 10, pg. 223, (1989)
- 17 K.M. Unruh y J.F. Sheehan, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 341, (1994).
- 18 M. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. 9, pg. 359, (1954).
- 19 P. Buffat y J.P. Borel, Phys. Rev., A 13, pg. 2287, (1976).

- 20 C.L. Jackson y G.B. McKenna, *J. Chem. Phys.*, 93, pg. 9002, (1990).
- 21 R.W. Siegel y G.E. Fougere, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 233, (1994).
- 22 G.E. Fougere, J.R. Weertman y R.W. Siegel, *Scripta Metall. et. Mater.* 6, pg.1879, (1992).
- 23 J.Karch, R. Birringer y H. Gleiter, *Nature* 330, pg.556, (1987).
- 24 B. Abeles, *Appl.Solid Science* 6, 1, (1976).
- 25 P.Sheng, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 381, (1994).
- 26 C. A. Neugebauer y M.B. Webb, *J. Appl. Phys.*, 33, pg. 74, (1962).
- 27 H. Micklitz y S. Rubin, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 399, (1994).
- 28 B. Weitzel y H. Micklitz, *Phys. Rew. Lett.*, 66, pg. 385, (1991).
- 29 L.E. Brus, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 433, (1994).
- 30 M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazales, *Phys. Rew. Lett.*, 61, pg. 2472 (1988).
- 31 S.S.P. Parkin, R. Bhadra y K.P. Roche, *Phys. Rew. Lett.*, 66, pg. 2152 (1991).
- 32 A. Berkowitz, A.P. Young, Jr. Mitchell, S. Zhang, M. J. Caray, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten y G. Thomas, *Phys. Rew. Lett.*, 68, pg. 3745 (1992).
- 33 J. Q. Xiao, J.S. Jiang, and C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.*, 61, pg. 2362, (1992)
- 34 C. L. Chien, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 555, (1994).
- 35 J. Q. Xiao, J.S. Jiang, and C.L. Chien, *Phys. Rew. B*, 46, pg. 9266 (1992).
- 36 A. E. Berkowitz, F.E. Spada, y F.T. Parker, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 587, (1994).
- 37 J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee y F.E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.*, 55, pg. 2078, (1984).
- 38 H.A. Davies, "Nanophase Materials", ed. Kluwer Academic Publishers, pg. 675, (1994).

- 39 R.W. Lee, E.G. Brewer y N.A. Schafel, IEEE. Trans. Magn., 21, pg. 1958, (1985).
- 40 E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth, Philos. Trans. Soc, A240, pg. 599, (1948).
- 41 G.B. Clemente, J.E. Keem y J.P. Bradley, J. Appl. Phys., 64, pg. 5299, (1988).
- 42 A. Manaf, R.A. Buckley, H.A. Davies y M. Leonowicz, J. Magn. Magn. Mat., 101, pg. 360, (1991).
- 43 Y. Yoshi zawa y K. Yamauchi, Mater. Sci. Eng. A133, pg. 176, (1991).
- 44 G. Herzer, IEEE. Trans. Magn., 26, pg. 1397, (1990).
- 45 T.H. Noh, M.B. Lee, H.J. Kim y I.K. Kang, J. Appl. Phys., 67-9, pg. 5568, (1990)
- 46 I. Brovko, P. Petrovic, M. Zatroch y T. Zemcik, Hyperfine Interactions, 69, pg. 529, (1991).
- 47 R. Schäfer, A. Hubert y G. Herzer, Appl. Phys., 69-8, pg. 5325, (1991).
- 48 T. Kulik, Mat. Sci. Eng., A-159, pg. 95, (1992).
- 49 E. Pulido, I. Navarro y A. Hernando, IEEE. Trans. Magn., 28, pg. 2424, (1992).
- 50 E. Pulido, P. Crespo y A. Hernando, IEEE. Trans. Magn., 28, pg. ##, (1992).
- 51 T. Reininger, B. Hofmann y H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mat., 111, pg. L220, (1992).
- 52 W. Gawior y M. Woch, J. Magn. Magn. Mat., 111, pg. 90, (1992).
- 53 R. Perez del Real, C. Prados, E. Pulido y A. Hernando, J. Appl. Phys. 73-10, pg. 6618, (1993).
- 54 K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue y T. Masumoto, Mat. Trans. JIM, 33-1, pg. 93, (1991)
- 55 A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue, Y. Hirotsu y T. Masumoto, J. Magn. Magn. Mat., 133, (1994).
- 56 Liberman
- 57 Tesis Ladi
- 58 Exafs
- 59 R. Alben, J.J. Becker y M.C. Chi., J. Appl. Phys., 49-3, pg. 1653, (1978).
- 60 ## R.M. Bozorth, 'Ferromagnetism', cap18. pg 811 (1951)
- 61 I. Navarro, E. Pulido P. Crespo y A. Hernando, J. Appl. Phys., 73-10, pg. 6525, (1993).

- 62 T. R. Anantharaman (ed), "Metallic Glasses", (1984)
- 63 J.J. Gilman y J.H. Leamy, "Metallic Glasses", American Society for Metals, Metals Park. (1978)
- 64 A. Guinier, "Theorie et Technique de la Radiocristallographie", Ed. Dunod, Paris, pg. 482, (1964).
- 65 A. Guinier, "Theorie et Technique de la Radiocristallographie", Ed. Dunod, Paris, pg. 464, (1964)
- 66 Steward (1970), Modificado por J. Rodriguez Carvajal, (1985).
- 67 R.L. Mössbauer, Z. Physik, 151, pg. 124, (1958).
- 68 W.I. Goldanski y R.H. Herber (ed), "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, pg. 24, (1968)
- 69 U.Gonser (ed.), "Mössbauer Spectroscopy", Springer-Verlag, (1975).
- 70 G.K. Wertheim, "Mössbauer Effect", Academic Press, (1964).
- 71 J.P. Adlof. "Introduction a la Spectrometrie Mössbauer", Curso de tercer ciclo. Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, (1972).
- 72 R.A. Brand, J.Lauer y D.M. Herlach, J. Phys. F: Met,Phys., 14, pg.555, (1984).
- 73 L. Billard y A. Chamberod, Solid, State Comm., 17, pg 113, (1975).
- 74 F. Varret , A. Gerardy P. Imbert, Phys. Stat. Sol.,b-43, pg. 723, (1971).
- 75 B. Window (1971), J. Phys. E: Sci. Instum., 4, pg.401, (1971).
- 76 J. Hesse y A. Rübarsch, J. Phys, E: Sci. Instrum., 7, pg.526, (1974).
- 77 R.A. Brand, J. Lauer y D.M. Herlach, J. Phys, F: Met. Phys., 12, pg. 259, (1983)
- 78 T. Kullik, H.T. Savage y A. Hernando, J. Appl. Phys., 73-10, pg. 6855, (1993).
- 79 P. Crespo, "Propiedades Mgnéticas de aleaciones Nanocristalinas de Fe-Cu", Tesis Doctoral, pg.27, (1993)
- 80 J.C.M. Henning y J,H. Boef, J. Appl. Phys., 16, pg. 353. (1978).
- 81 J.C. Szymzak, J. Wosik, W. Zbieranowski y A. Dabrowski, Proc. Fourth Internat, Conf. Microwave Ferrites, Jablonna (Poland), pg.247, (1978).
- 82 R. Zuberek y H. Szymzak, G. Suran y K. Ounadjela, Thin Sol. Films, 188, pg 1, (1990).
- 83 N. Chi Thanh y R. Krishnan., Phys. Stat. Sol., a-90, pg. 313, (1985).